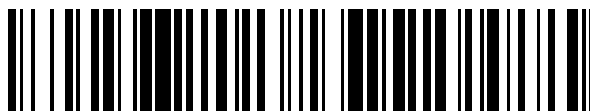


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 710**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/232 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2011** **E 11716909 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2563850**

54 Título: **Granulado expansible de poliamida**

30 Prioridad:

27.04.2010 EP 10161219

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

29.07.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

KRIHA, OLAF;
HAHN, KLAUS;
DESBOIS, PHILIPPE;
WARZELHAN, VOLKER;
RUCKDÄSCHEL, HOLGER;
HOFMANN, MAXIMILIAN;
EXNER, CHRISTIAN y
HINGMANN, ROLAND

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 578 710 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

Granulado expansible de poliamida

La invención se refiere a un granulado expansible a base de poliamida, espuma en partículas y partes moldeadas de espuma obtenidas a partir de él, método para su producción, así como su uso en la industria de los automóviles, industria aeronáutica, industria de la construcción, industria del empaque y/o en el transporte.

Las espumas a base de poliamida tienen un campo de aplicación comparativamente menor frente a las espumas de poliestireno o poliuretano, debido a problemas técnicos de procesamiento y densidades comúnmente mayores.

Por ejemplo, a partir de US-A 4,022,719 se conocen espumas de poliamida con menor densidad. Al respecto, se usan una o varias lactamas especiales, una sal básica de metal alcalino de una lactama como catalizador, un activador de alquilisocianato y un agente propelente.

En US-A 2006/0167124 se describe un granulado expansible a base de poliamida, el cual aparte de una poliamida contiene por lo menos un compuesto con un grupo isocianato y por lo menos un compuesto con un grupo ácido carboxílico.

En las FR 1 471 936 (A), FR 2 856 950 (A1) y FR 2 841 253 (A1) se describen composiciones expansibles de poliamida con agentes propelentes químicos.

En la WO-A 2010/000572 se manifiestan poliamidas que forman espumas consigo mismas, que aparte de una poliamida contienen un copolímero que por calentamiento libera CO₂ y de ese modo genera la espuma de poliamida.

A pesar de estos avances, existe además una alta necesidad por granulados expansibles de poliamida y espumas de poliamida que, aparte de una baja densidad, exhiban una capacidad para ser procesados de manera sencilla. Las espumas en partículas se distinguen aquí por altos grados de libertad en el moldeado de las partes de espuma y ahorran muchos recursos en su uso, puesto que la densidad de la espuma y con ello la necesidad de materias primas y las propiedades de la espuma, pueden ser ajustadas en la formación de la espuma. Estas espumas en partículas pueden en una etapa de trabajo formar la espuma entonces hasta bloques o partes moldeadas complejas.

Se encontró que mediante el uso de una poliamida, en la cual la cristalinidad, temperatura de transición al vidrio y temperatura de fusión están en un determinado intervalo, se obtiene un granulado expansible de poliamida, que puede ser expandido de manera sencilla con vapor de agua, hasta dar espumas con baja densidad.

De allí que es objetivo de la invención un granulado expansible que contiene

A) una matriz de polímero que consiste en

A1) por lo menos 55 % en peso de poliamida (referida a la suma de los componentes A1) y A2)) con una cristalinidad de hasta 30 %, dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340 °C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 0 a 150°C y

A2) 0 a 45 % en peso de uno o varios polímeros termoplásticos diferentes del componente A1);

B) un componente propelente físico y

C) dado el caso otros aditivos

en el que la cristalinidad es determinada según ISO 11357-7 con ayuda de la calorimetría dinámica diferencial,

la temperatura de fusión es determinada según ISO 11357-3 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min y

la temperatura de transición al vidrio es determinada según ISO 11357-2 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min.

Además, es objetivo de la invención un método para la producción del granulado de acuerdo con la invención, que comprende las etapas

a) preparación de la poliamida A1) o sus precursores y dado el caso del componente de polímero A2) en estado fundido,

b) mezcla del componente propelente físico B) y dado el caso de uno o varios aditivos C) en el fundido,

c) extrusión y

d) formación de gránulos del fundido que contienen agente propelente, en agua.

Además, se describe una espuma de poliamida en partículas, obtenible mediante formación de espuma del granulado de acuerdo con la invención, así como partes de espuma moldeada obtenibles mediante expansión y compresión de la espuma de poliamida en partículas.

Además se describe el uso de la espuma de poliamida en partículas en la industria de los automóviles, industria aeronáutica, industria de la construcción, industria de los empaques y/o en el transporte.

Los granulados de acuerdo con la invención, es decir los granulados expansibles a base de poliamida descritos arriba y sus formas preferidas de ejecución, pueden ser procesados hasta partes moldeadas de espuma de baja densidad. La baja cantidad de agentes propelentes orgánicos es una ventaja desde el punto de vista ecológico y económico; además, el granulado expansible de poliamida muestra una muy buena estabilidad al almacenamiento. Otras ventajas son el muy bajo encogimiento por temperatura, elevadas temperaturas de uso continuo, conveniente comportamiento frente al fuego sin agentes ignífugos, buena resistencia a los solventes, buena adherencia a los metales, buena resistencia a la temperatura así como una buena adherencia y resistencia a los adhesivos epóxicos.

El granulado de acuerdo con la invención contiene una poliamida A1) con una cristalinidad de hasta 30 %, una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 0 a 150°C y dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340°C.

El concepto "poliamida" denomina plásticos termoplásticos de acuerdo con la invención, cuyas unidades de repetición se caracterizan por un grupo amido. El concepto comprende tanto homopolímeros, es decir poliamidas, que están constituidos de un componente ácido y uno amino o un componente de lactama, como también copolímeros, es decir poliamidas, que están constituidas de por lo menos dos componentes ácidos y/o amino y/o componentes de lactama.

La poliamida A1) de la invención es una homo- o copoliamida o una mezcla de varias homo- y/o copoliamidas, siempre que la mezcla satisfaga las condiciones mencionadas respecto a cristalinidad parcial, temperatura de transición al vidrio y dado el caso temperatura de fundido.

"Parcialmente cristalino" denota poliamidas de acuerdo con la invención con dominios parcialmente cristalinos, que - en el intervalo de estos dominios cristalinos - exhiben tanto un punto de transición al vidrio como también un punto de fusión. Los componentes de poliamida A1) de acuerdo con la invención pueden ser también amorfos, es decir tener una cristalinidad de 0 %. En este caso, el componente A1) no tiene temperatura de fusión. De allí que la expresión "dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 100°C a 340°C" significa que el componente A1), en caso de no ser amorfo, en sus ámbitos cristalinos exhibe una temperatura de fusión correspondiente.

La cristalinidad está preferiblemente en el intervalo de 1 a 25 %, de modo particular preferiblemente de 3 a 20 %.

Para polímeros parcialmente cristalinos, la temperatura de fusión está en el intervalo de 100 a 340°C, preferiblemente en el intervalo de 130 a 300°C, de modo particular preferiblemente de 150 a 280°C.

La temperatura de transición al vidrio está preferiblemente en el intervalo de 15 a 130 °C, de modo particular preferiblemente de 40 a 120°C.

De allí que se prefieren poliamidas A1) con una cristalinidad en el intervalo de 1 a 25 %, una temperatura de fusión en el intervalo de 130 a 300°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 15 a 130°C.

Además, se prefieren poliamidas A1) con una cristalinidad en el intervalo de 1 a 25 %, una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 0 a 150°C.

Además, se prefieren poliamidas A1) con una cristalinidad en el intervalo de 1 a 25 %, una temperatura de fusión en el intervalo de 130 a 300°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 0 a 150°C.

Además, se prefieren poliamidas A1) con una cristalinidad en el intervalo de 1 a 25 %, una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 15 a 130°C.

Además, se prefieren poliamidas A1) con una cristalinidad de hasta 30 %, dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 130 a 300°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 15 a 130°C.

Además, se prefieren poliamidas A1) con una cristalinidad de hasta 30 %, dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 15 a 130°C.

Además, se prefieren particularmente poliamidas A1) con una cristalinidad en el intervalo de 2 a 25 %, una temperatura de fusión en el intervalo de 150 a 280°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 40 a 120°C.

5 Además, se prefieren particularmente poliamidas A1) con una cristalinidad en el intervalo de 2 a 25 %, una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 40 a 120°C.

Además, se prefieren particularmente poliamidas A1) con una cristalinidad de hasta 30 %, dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 150 a 280°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 40 a 120°C.

10 Además, se prefieren particularmente poliamidas A1) con una cristalinidad de hasta 30 %, dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340°C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 40 a 120°C.

15 La cristalinidad es determinada de acuerdo con la invención con ayuda de calorimetría dinámica diferencial con (DSC, calorimetría de barrido diferencial) mediante integración de la señal de fusión, es decir una cristalinidad de 100 % corresponde a 230 J/g (Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics 35 (1997) 2219-2231). La medición ocurre de acuerdo con la invención según ISO 11357-7.

La temperatura de fusión es determinada de acuerdo con la invención según ISO 11357-3 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min.

20 La temperatura de transición al vidrio es determinada de acuerdo con la invención según ISO 11357-2 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min.

Como poliamidas A1) pueden usarse tipos de homo- y/o copoliamida, conocidos, parcialmente disponibles en el mercado que exhiben el perfil requerido de propiedades.

25 Además, es posible mediante una mezcla correspondiente de diferentes componentes amino y/o componentes ácido monoméricos, así como por ejemplo aplicación de la formación de gránulos bajo agua, producir copoliamidas, que exhiben el perfil requerido de propiedades. Para ello pueden mezclarse por ejemplo monómeros ácido y amino (o lactamas), que como las homopoliamidas exhiben una cristalinidad muy alta, como policaprolactama (PA 6), con otros componentes monoméricos, que como las homopoliamidas forman estructuras amorfas o escasamente cristalinas, como ácido poliisoftálico (PA 6I), y hacerse reaccionar hasta una copoliamida de acuerdo con la invención.

30 Como poliamidas A1) son adecuadas también diferentes copoliamidas a base de más de dos monómeros como AB/X, AB/X/Y, X/Y/Z, A₁B₁/A₂B₂, A₁B₁/A₂B₂/A₃B₃, A₁B₁/A₂B₂/X, con

A, A₁, A₂, A₃ = diaminas C₂-C₁₈ iguales o diferentes,

B, B₁, B₂, B₃ = diácidos C₂-C₁₈ iguales o diferentes y

X, Y, y Z = lactamas C₄-C₁₄ iguales o diferentes.

35 En otra variante preferida, la poliamida A1) usada de acuerdo con la invención es una copoliamida y es producida mediante transamidación de las correspondientes poliamidas. Para ello son adecuados todos los métodos de transamidación conocidos, como se describen por ejemplo en Kunststoff Handbuch, 3/4, Polyamide 2-5, ISBN 3-446-16486-3.

40 De modo particular se prefiere una mezcla reactiva (mezcla) de las respectivas poliamidas, en particular inmediatamente antes de la impregnación del fundido con el componente propelente.

En particular son adecuadas para esta variante mezclas de diferentes poliamidas parcialmente cristalinas o de poliamidas parcialmente cristalinas y amorfas, que reacciona mediante transamidación en el fundido hasta las (co)poliamidas A1) usadas de acuerdo con la invención.

45 En tanto no se indique de otro modo, la denominación de los tipos de poliamida (PA) ocurre según ISO 1874-1. La clasificación en tipos cristalinos o amorfos sigue la común de la literatura.

Como precursores parcialmente cristalinos de la poliamida A1) son adecuadas homopoliamidas como policaprolactama (PA6), polibutilenadipamida (PA 46), polihexametilenadipamida (PA 66), polihexametilensebacamida (PA 610), polihexametilendodecanamida (PA 612), poli-11-aminoundecanamida (PA 11), polilaurinlactama (PA 12), poli-m-xililenadipamida (PAMXD 6), polipentametilensebacamida (PA 510), 6T/X (X =

lactama), 6T/6I, 6T/6I/XY, 6T/XT (X = diamina C₄-C₁₈ de cadena recta o ramificada), XT (X = diamina C₄-C₁₈), mezclas de dos lactamas con 6.12. PA PACM 12 (PACM = p-diaminodiecilohexilmetano) y PA MPMD 6 (MPMD = 2-metilpentametilendiamina), PA MPMD T así como PA MPMD 12. Son precursores parcialmente cristalinos preferidos de la poliamida A1) PA 6, PA 66, PA 510 y PA 6/66, en particular se prefiere PA 6.

- 5 Como precursores amorfos de la poliamida A1) son adecuadas homopoliamidas como polihexametilenisofotalamida (PA 6I), PA 6I/6T, PA 6-3-T (poliamida de ácido tereftálico y una mezcla de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina). Se prefieren PA PACM 12 (PACM = p-diaminodiecilohexilmetano) y PA MACM 12 (MACM = 3,3-dimetil-p-diaminodiecilohexilmetano). De modo particular se prefiere un copolímero de caprolactama, hexametilendiamina, ácido isoftálico y tereftálico (PA 6I/6T) (por ejemplo Grivory G16, EMS-Chemie GmbH, Groß-Umstadt, Alemania), poliamida 6/66/PACM6 (por ejemplo Ultramida 1C, BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) y poliamida 6I (por ejemplo Duretan T40, Lanxess AG, Leverkusen, Alemania).
- 10

Como precursor amorfo de la poliamida A1) se prefiere PA 6I.

Las mezclas preferidas para la generación de la poliamida A1) consisten en PA 6, PA 6/66 y/o PA 610 en mezcla con PA 6I. En particular se prefiere la mezcla de PA 6 y PA 6I.

- 15 Las poliamidas mencionadas son conocidas y están comercialmente disponibles, por ejemplo PA 6 bajo la denominación Ultramida® B de la compañía BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

Las poliamidas usadas de acuerdo con la invención exhiben en general un número de viscosidad de 30 a 350, preferiblemente 40 a 200 ml/g, determinado en una solución al 0,5 % en peso en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25°C según ISO 307.

- 20 En particular para la mezcla de PA 6 y PA 6I se han probado las siguientes relaciones en peso: 1 : 0,25 a 3, preferiblemente 1 : 0,4 a 2,5, de modo particular preferiblemente 1 : 0,5 a 2.

Debido a los datos anteriores, en particular a los tipos de poliamida, el experto puede de manera fácil obtener, dado el caso mediante ensayos de rutina, diferentes componentes adecuados de poliamida A1), aparte de los descritos específicamente.

- 25 De allí que es un objetivo de la invención también un granulado expansible de acuerdo con la invención en el que el componente A1) contiene dos o más poliamidas del grupo de la policaprolactama (PA6), polibutilenadipamida (PA 46), polihexametilenadipamida (PA 66), polihexametilenesbacamida (PA 610), polihexametilendodecanamida (PA 612), poli-11-aminoundecanamida (PA 11), polilaurinlactama (PA 12), poli-m-xililenadipamida (PAMXD 6), polipentametilenesbacamida (PA 510), 6T/X (X = lactama), 6T/6I, 6T/6I/XY, 6T/XT (X = diamina C₄-C₁₈ de cadena recta o ramificada), XT (X = diamina C₄-C₁₈), 6.12. PA PACM 12 (PACM = p-Diaminodiecilohexilmetano), PA MACM 12 (MACM = 3,3-dimetil-p-diaminodiecilohexilmetano), PA MPMD 6 (MPMD = 2-metilpentametilendiamina), PA MPMD T, PA MPMD 12, polihexametilenisofotalamida (PA 6I), PA 6I/6T, PA 6-3-T (poliamida de ácido tereftálico y mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina) y sus productos de transamidación. Preferiblemente el componente A1) contiene PA6, PA 6/66 y/o PA 610 en mezcla con PA 6I y/o sus productos de transamidación.
- 30

- 35 En una forma preferida de ejecución, la matriz de polímero A) consiste en el componente de poliamida A1), es decir (A2) = 0 %.

Como componente A2) el granulado de acuerdo con la invención contiene, dado el caso, hasta 45 % en peso (referido a la suma de los componentes A1) y A2) de uno o varios de los polímeros termoplástico diferentes del componente A1).

- 40 Preferiblemente el componente A2) no es miscible con el componente de poliamida A1), de modo que para la formación de dominios están los componentes A1) y A2). Si el granulado de acuerdo con la invención contiene ambos componentes, pueden por ello determinarse las propiedades de acuerdo con la invención del componente de poliamida, mediante medición en dominios del componente de poliamida A1). Preferiblemente el componente A2) no es un policondensado.

- 45 En una forma preferida de ejecución, el granulado de acuerdo con la invención contiene 0,1 a 20 % en peso preferiblemente 0,4 a 15 % en peso, en particular 1 a 12 % en peso (referido a la suma de los componentes A1) y A2)) de uno o varios polímeros A2) termoplásticos, en particular de uno o varios polímeros de estireno (véase abajo).

- 50 Se prefiere también un granulado expansible, en el que la matriz de polímero contiene A) 0,1 a 4,9 % en peso, referido a la suma de los componentes A1) y A2), de uno o varios polímeros A2) termoplásticos.

Como componente A2) se prefieren polímeros inertes, que exhiben una mayor solubilidad del agente propelente

comparada con la poliamida A1) y así sirven como depósito de agente propelente. Mediante la adición de tal componente A2) pueden producirse espumas con una menor densidad, preferiblemente en el intervalo de 25 a 100 g/l.

5 Por ello, como componente A2) se prefieren polímeros de estireno, poliacrilatos, poliolefinas, polisulfonas, polietersulfonas, polifeniléneteres y mezclas de dos o más de estos polímeros.

De modo particular, como componente A2) se prefieren polímeros de estireno y/o sus mezclas con polifeniléneteres.

De modo particular se prefiere también un granulado expansible, que contiene como componente A2) uno o varios polímeros de estireno y/o sus mezclas con uno o varios polifeniléneteres.

10 De acuerdo con la invención, el concepto polímero de estireno comprende polímeros a base de estireno, alfa-metilestireno o mezclas de estireno y alfa-metilestireno; de modo análogo, esto es válido para la fracción de estireno en SAN, AMSAN, ABS, ASA, MBS y MABS (véase abajo).

15 Preferiblemente se usan como polímeros de estireno, poliestireno vídrioso (GPPS), poliestireno resistente al impacto (HIPS), poliestireno polimerizado aniónicamente o poliestireno resistente al impacto (A-IPS), copolímero de estireno-alfa-metilestireno, polimerizado de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero de acrilonitrilo-alfa-metilestireno (AMSAN), acrilonitrilo-estireno-acriléster (ASA), metacrilato-butadieno-estireno (MBS), polimerizado de metilmetacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS) o mezclas de ellos o con polifeniléneteres (PPE).

20 Pueden mezclarse también polímeros reciclados de los mencionados polímeros termoplásticos, en particular polímeros de estireno y polímeros expansibles de estireno (EPS) en cantidades que no deterioren esencialmente sus propiedades, por regla general en cantidades de máximo 50 % en peso, en particular en cantidades de 1 a 20 % en peso (referidas al componente A2)).

Para la producción del granulado de acuerdo con la invención se impregna un fundido de los componentes A1) y dado el caso A2) con el componente propelente B).

25 Como componentes propelentes B) son adecuados uno o varios propelentes físicos, en particular orgánicos, como hidrocarburos alifáticos con 2 a 7 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres e hidrocarburos halogenados y/o CO₂. Preferiblemente se usan iso-pentano, n-pentano, neo-pentano, iso-butano, n-butano, etanol e iso-propanol, de modo particular preferiblemente iso-pentano, n-pentano y neo-pentano así como mezclas de dos o más de estos isómeros, por ejemplo una mezcla de n- e iso-pentano. Se prefieren también mezclas de por lo menos dos propelentes físicos, por ejemplo un pentano y etanol. El fundido de polímero que contiene agente propelente
30 contiene por regla general el componente propelente en distribución homogénea en una proporción de en total 0,01 a 7 % en peso, preferiblemente 0,04 a 1,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,06 a 0,2 % en peso, referida al fundido de polímero que contiene agente propelente.

35 Para el mejoramiento de la capacidad de formar espuma, de manera ventajosa puede incorporarse agua en la matriz de polímero. La adición de agua puede ocurrir por ejemplo directamente mediante el uso de un material de partida que contiene agua, por la adición en el fundido de polímero o por la adición en o después de la formación de gránulos. Preferiblemente, la adición de agua ocurre directamente en la matriz de polímero fundido. Tal adición de agua puede ocurrir localmente y simultáneamente antes, con o después de la dosificación del agente propelente. Puede alcanzarse una distribución homogénea del agua por medio de mezclador dinámico o estático. Por regla
40 general es suficiente 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,3 a 8 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 4 % en peso de agua, referido a la suma de los componentes A1) y A2).

Los granulados de acuerdo con la invención a base de poliamida exhiben por regla general una densidad aparente de hasta 900 g/l, preferiblemente en el intervalo de 400 a 800 g/l, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 500 a 700 g/l. Mediante el uso de materiales de relleno pueden, dependiendo del tipo y cantidad de material de
45 relleno, ocurrir densidades aparentes en el intervalo de más de 900 g/l.

Aparte del componente propelente y agua, pueden añadirse otros aditivos y sustancias auxiliares. Al respecto se prefieren los, dado el caso, aditivos y sustancias auxiliares ya presentes en la composición de polímero, entonces puede usarse por ejemplo talco como sustancia auxiliar de formación de núcleo.

50 Para la producción del granulado de acuerdo con la invención y de la espuma en partículas obtenida a partir de él, se mezcla directamente el agente propelente en el fundido de polímero a presión elevada y/o se funde un material de polímero ya impregnado con el agente propelente. Un método posible comprende las etapas a) generación del fundido, b) incorporación y mezcla del agente propelente, c) dado el caso enfriamiento, d) aceleración, e) formación de gránulo y f) expansión. Cada una de las etapas a) a e) puede ser ejecutada mediante los aparatos o

combinaciones de aparatos conocidos en el procesamiento de plásticos. El fundido de polímero puede ser retirado directamente de un reactor de polimerización o ser generado directamente en el extrusor de mezcla o un extrusor de fusión separado, mediante fusión de granulados de polímero. Para la mezcla del agente propelente son adecuados mezcladores estáticos o mezcladores dinámicos, por ejemplo extrusores. Para el ajuste de la temperatura deseada de fusión, puede ejecutarse dado el caso un enfriamiento del fundido. Para ello son adecuados los agregados de mezcla, enfriadores o intercambiadores de calor separados, usados. La formación de gránulos ocurre de manera ventajosa mediante formación de gránulos bajo agua aplicada con presión. Con ello se suprime completamente o por lo menos parcialmente una expansión del fundido que contiene agente propelente, en la salida de la tobera. Para la generación de presión por las toberas de formación de gránulos, puede usarse el agregado de mezcla (extrusor) en sí mismo o un agregado de fundido adicional que genera presión. Preferiblemente se usa una bomba de engranaje. Para la ejecución del método son arreglos adecuados de aparatos por ejemplo, sin que sean limitantes:

a) reactor de polimerización -mezclador estático/enfriador -bomba de engranajes - granulador

b) reactor de polimerización – extrusor de fundido - bomba de engranajes - granulador

c) extrusor - mezclador estático- granulador

d) extrusor - mezclador estático - bomba de engranajes - granulador

e) extrusor - granulador

f) extrusor - mezclador estático- bomba de engranajes - granulador

g) extrusor - bomba de engranajes - mezclador estático /intercambiador de calor - bomba de engranajes - granulador

h) extrusor - mezclador estático - bomba de engranajes - mezclador estático /intercambiador de calor- bomba de engranajes - granulador

Además, el arreglo puede exhibir uno o varios extrusores laterales o suministros laterales para la incorporación de otros polímeros y aditivos, por ejemplo de sólidos o aditivos térmicamente sensibles. Además, pueden inyectarse aditivos líquidos en todo lugar del método, preferiblemente en el ámbito del agregado de mezcla estático y dinámico.

Por regla general el fundido de polímero que tiene agente propelente es entregado con una temperatura en el intervalo de 120 a 400°C, preferiblemente 160 a 350°C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 170 a 280°C mediante la placa de toberas.

La placa de toberas es calentada por lo menos a la temperatura de cristalización de fundido de polímero que contiene agente propelente, para impedir deposiciones de polímero en las toberas y garantizar una formación de gránulos libre de interrupciones. Preferiblemente la temperatura de la placa de toberas está en el intervalo de 10 a 200°C, de modo particular preferiblemente 10 a 120°C sobre la temperatura de cristalización del fundido de polímero que tiene agente propelente. La temperatura del agua es preferiblemente de 10-90, de modo particular preferiblemente 20-80, en particular 40-70 C°.

Para obtener tamaños de granulado que puede ser comercializado, el diámetro (D) de las perforaciones de la tobera en la salida de la tobera debería estar en el intervalo de 0,2 a 2,0 mm, preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 1,5 mm, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 1,0 mm. Con ello se ajusta de manera focalizada también después del ensanchamiento de la cuerda el granulado, en particular en el intervalo 0,4 a 1,5 mm.

De modo particular se prefiere un método para la producción de un granulado de acuerdo con la invención, que comprende las etapas

a) producir o preparar un fundido de los componentes de polímero A1) y dado el caso A2),

b) mezclar por lo menos un componente de agente propelente y dado el caso aditivos como agua o talco, en el fundido de polímero por medio de mezcladores estáticos o dinámicos, a una temperatura de por lo menos 150°C,

c) homogenización térmica y dado el caso enfriamiento del fundido de agente propelente y polímero, a una temperatura de por lo menos 120°C

d) descarga mediante una placa de toberas con perforaciones, cuyo diámetro a la salida de la tobera es de máximo 1,5 mm,

e) formación de gránulos del fundido que contiene agente propelente directamente al final de la placa de toberas, bajo agua a una presión en el intervalo de 1 a 20 bar, preferiblemente 5-20 bar, por ejemplo 5-10 bar o 15-20 bar,

f) formación de espuma del granulado obtenido hasta dar una espuma en partículas PA.

La etapa (f) del método de acuerdo con la invención es ejecutada comúnmente separada en el tiempo de las etapas (a) a (e), por ejemplo por un usuario.

De modo alternativo, la aplicación del o los polímeros con agente propelente puede ocurrir también en el estado no fundido, por ejemplo bajo presión en un autoclave. Para ello se colocan por ejemplo previamente en un autoclave partículas de polímero y se impregnan o bien saturan con el propelente físico (por ejemplo un propelente orgánico como pentano, CO₂, N₂ o aire). Después de la reducción de la presión en el autoclave, se calientan las partículas de polímero impregnadas hasta la expansión previa.

También es objetivo de la invención un granulado expansible de acuerdo con la invención, obtenible mediante

a) preparación de una mezcla que contiene dos o más poliamidas del grupo de la policaprolactama (PA6), polibutilenadipamida (PA 46), polihexametilenadipamida (PA 66), polihexametilensebacamida (PA 610), polihexametilendodecanamida (PA 612), poli-11-aminoundecanamida (PA 11), polilaurinlactama (PA 12), poli-m-xililenadipamida (PAMXD 6), polipentametilensebacamida (PA 510), 6T/X (X = lactama), 6T/6I, 6T/6I/XY, 6T/XT (X = diamina C₄-C₁₈ de cadena recta o ramificada), XT (X = diamina C₄-C₁₈), 6.12. PA PACM 12 (PACM = p-diaminod ciclohexilmetano), PA MACM 12 (MACM = 3,3-dimetil-p-diaminod ciclohexilmetano), PA MPMD 6 (MPMD = 2-metilpentametilendiamina), PA MPMD T, PA MPMD 12, polihexametilenisofalamida (PA 6I), PA 6I/6T, PA 6-3-T (poliamida de ácido tereftálico y mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina) y sus productos de transamidación,

b) mezcla del componente propelente B) físico y dado el caso uno o varios aditivos C) en el fundido,

c) extrusión y

d) formación de gránulos del fundido que tiene agente propelente, bajo agua.

En una primera etapa los granulados de acuerdo con la invención pueden formar espuma previa por medio de aire caliente o vapor de agua, en la denominada formación de espuma previa, hasta las partículas de espuma de acuerdo con la invención con una densidad en el intervalo de 25 a 300 g/l, en particular 60 a 200 g/l y en una segunda etapa pueden ser fundidos en un molde cerrado hasta partes moldeadas de espuma (de espuma en partículas). Para esto se llevan las partículas que formaron espuma previa a moldes que cierran de manera no hermética al gas y se admite vapor de agua (por ejemplo 1,8 a 3,2 bar). Después del enfriamiento pueden sacarse formas moldeadas.

Los granulados de acuerdo con la invención pueden contener 0 a 50, en particular hasta 40, preferiblemente hasta 30 % en peso, referido a la matriz de polímero, de otros aditivos C).

Se prefiere un granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 12 que contiene como aditivo C) de 0,1 a 40 % en peso (referido a la suma de los componentes A), B) y C)) , de uno o varios compuestos del grupo de estabilizantes, agentes de retardo de la oxidación, agentes contra la descomposición por el calor y descomposición por luz ultravioleta, agentes deslizantes y para retirar del molde, colorantes, pigmentos, agentes formadores de núcleo, plastificantes, agentes ignífugos y materiales de relleno.

Para la estabilización del proceso de extrusión, el granulado de acuerdo con la invención puede contener compuestos que provocan un aumento del peso molecular, como agentes de alargamiento de cadena y/o de ramificación y/o de entrecruzamiento. Son ejemplos aminas, compuestos de carboxilo, carbodiimidas, oxazolina, compuestos que contienen grupos anhídrido maleico y compuestos con grupos funcionales epoxi, que son usados como compuestos de bajo peso molecular y/o polímeros con grupos funcionales, por ejemplo a base de estireno o acrilato. Son adecuados por ejemplo compuestos como se distribuyen bajo las marcas Joncryl® ADR de la compañía BASF SE.

Como agentes de entrecruzamiento pueden añadirse por ejemplo homopolímeros solubles en agua a base de ácido acrílico, como pueden obtenerse por ejemplo bajo las marcas Sokalan® PA de la compañía BASF SE.

Como componente C), los granulados de acuerdo con la invención pueden contener 0 a 3, preferiblemente 0,04 a 3, preferiblemente 0,05 a 1,5 y en particular 0,1 a 1 % en peso de un agente lubricante.

Se prefieren sales de Al, alcalinas, alcalinotérreas o ésteres o amidas de ácidos grasos con 10 a 44 átomos de C, preferiblemente con 14 a 44 átomos de C.

Los iones metálicos son preferiblemente alcalinotérreos y Al, en los que se prefieren de modo particular Ca o Mg.

Son sales metálicas preferidas estearato de Ca y montanato de Ca así como estearato de Al.

Pueden emplearse también mezclas de diferentes sales, en las que la relación de mezcla es cualquiera.

5 Los ácidos carboxílicos pueden ser mono o divalentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y de modo particular preferiblemente esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

10 Los alcoholes alifáticos pueden ser mono a tetravalentes. Son ejemplos de alcoholes n-butanol, n-octanol, estearilalcohol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, en los que se prefieren glicerina y pentaeritritol.

15 Las aminas alifáticas pueden ser mono a trivalentes. Son ejemplos de ellas estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, en las que se prefieren de modo particular etilendiamina y hexametilendiamina. Los ésteres o amidas preferidos son de modo correspondiente glicerindiesterato, glicerintriestearato, etilendiaminadiesterato, glicerinmonopalmitato, glicerintrilaurato, glicerinmonobehenato y pentaeritritoltetraesterato.

Pueden emplearse también mezclas de diferentes ésteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, en la que la relación de mezcla es cualquiera.

20 Como otros componentes C), los granulados de acuerdo con la invención pueden contener estabilizantes frente al calor o antioxidantes o sus mezclas, elegidos de entre el grupo de compuestos de cobre, fenoles con impedimento estérico, aminas alifáticas y/o aminas aromáticas con impedimento estérico.

Los compuestos de cobre en los granulados de acuerdo con la invención están presentes dado el caso en hasta 0,01 a 3, preferiblemente 0,07 a 1,5 y en particular 0,05 a 1 % en peso, preferiblemente como halogenuro de Cu(I), en particular en mezcla con un halogenuro alcalino, preferiblemente KI, en particular en relación 1 : 4, o un fenol con impedimento estérico o un estabilizante de amina o sus mezclas.

25 Como sales de cobre monovalente entran en consideración preferiblemente acetato de cobre (I), cloruro, bromuro y yoduro de cobre (I). Ellos están presentes en cantidades de 5 a 500 ppm de cobre, preferiblemente 10 a 250 ppm, referidas a la poliamida.

30 Las propiedades ventajosas son obtenidas en particular cuando el cobre está presente en distribución molecular en la poliamida. Esto se alcanza cuando al componente de polímero se añade un concentrado, el cual contiene la poliamida, una sal de cobre monovalente y un halogenuro alcalino, en forma de una solución sólida, homogénea. Un concentrado típico consiste por ejemplo en 79 a 95 % en peso de poliamida y 21 a 5 % en peso de una mezcla de yoduro o bromuro de cobre y yoduro de potasio. La concentración de cobre en la solución sólida homogénea está preferiblemente entre 0,3 y 3, en particular entre 0,5 y 2 % en peso, referida al peso total de la solución y la relación molar de yoduro de cobre (I) a yoduro de potasio está entre 1 y 11,5, preferiblemente entre 1 y 5.

35 Son poliamidas adecuadas para el concentrado las homopoliamidas y copoliamidas, en particular Poliamida 6, Poliamida 6.6 y Poliamida 6I.

De Gächter/Müller, Kunststoffadditive, editorial C. Hanser, 2ª entrega, p. 296, puede tomarse un vistazo general a plastificantes que son adecuados para poliamidas.

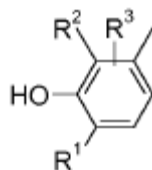
40 Como plastificantes adecuados son compuestos comunes por ejemplo ésteres del ácido p-hidroxibenzoico con 2 a 12 átomos de C en el componente de alcohol, amidas de ácidos arilsulfónicos con 2 a 12 átomos de C en el componente amino, preferiblemente amidas del ácido bencenosulfónico.

45 Como plastificantes entran en consideración entre otros etiléster de ácido p-hidroxibenzoico, octiléster de ácido p-hidroxibenzoico, n-butilamida de ácido toluenosulfónico, n-octilamida de ácido toluenosulfónico, n-butilamida de ácido bencenosulfónico, 2-etilhexilamida de ácido bencenosulfónico. Un plastificante preferido es n-butilamida de ácido bencenosulfónico.

En el ámbito preferido, los granulados de acuerdo con la invención contienen 0 a 15 % en peso de plastificante - referido en cada caso a la poliamida.

Como fenoles con impedimento estérico son adecuados en principio todos los compuestos con estructura fenólica, que en el anillo fenólico exhiben por lo menos un grupo estéricamente desafiante.

Preferiblemente entran en consideración por ejemplo compuestos de la fórmula



en la cual, significan:

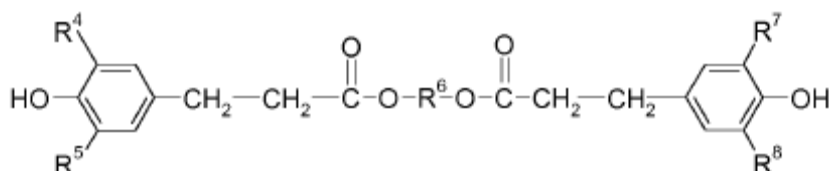
R¹ y R² un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, en el que los radicales

- 5 R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y R³ es un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

Por ejemplo, en el documento DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) se describen antioxidantes de los tipos mencionados.

- 10 Otro grupo preferido de fenoles con impedimento estérico se deriva de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, en particular de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

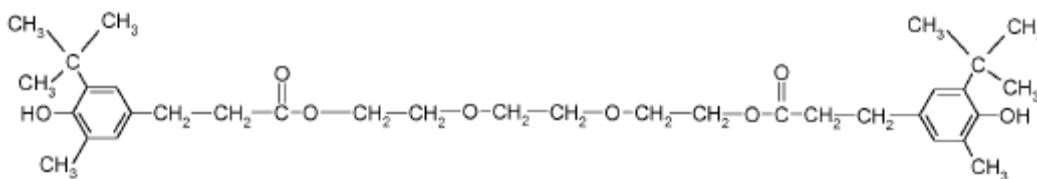
De modo particular son compuestos preferidos de estas clases los compuestos de la fórmula



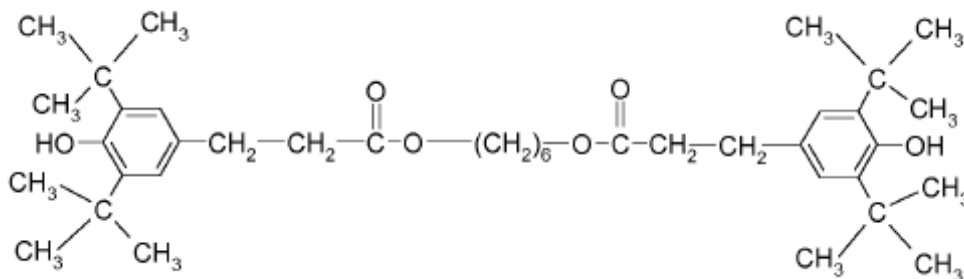
en la que R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸ representan independientemente uno de otro grupos alquilo C₁-C₈, que por su lado pueden estar sustituidos (por lo menos uno de ellos es un grupo con impedimento estérico desafiante) y R⁶ es un radical alifático divalente con 1 a 10 átomos de C, el cual exhibe en la cadena principal también enlaces C-O.

15

Son compuestos preferidos que corresponden a esta fórmula



(Irganox® 245 de la compañía Ciba Spezialitätenchemie GmbH)



- 20 (Irganox® 259 de la compañía Ciba Spezialitätenchemie GmbH)

A modo de ejemplo se mencionan en suma como fenoles con impedimento estérico:

2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tert.-butilfenol), 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butil4-hidroxifenil)-propionato], pentaeritritol

-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxifenil)-propionato], diestearil-3,5-di-tert.-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 2,6,7-trioxa-1-fosfabiciclo-[2.2.2]oct-4-il-metil-3,5-di-tert.-butil-4-hidroxihidrocinaamato, 3,5-di-tert.-butil-4-hidroxifenil-3,5-diestearil-tiotriazilamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-tert.-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-di-tert.-butil-4-hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxibencil)-benceno, 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-tert.-butilfenol), 3,5-di-tert.-butil-4-hidroxibencil-dimetilamina.

Ha probado ser particularmente efectivos y por ello se usan preferiblemente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-tert.-butilfenil), 1,6-hexanodiol-bis-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxifenil)-propionato (Irganox® 259), pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butil-4-hidroxifenil)-propionato] así como N,N'-hexametilen-bis-3,5-di-tert.-butil-4-hidroxihidrocinaamida (Irganox® 1098) y el previamente descrito Irganox® 245 de la compañía Ciba Spezialitätenchemie GmbH, el cual es particularmente bien adecuado.

Los antioxidantes fenólicos que pueden ser usados individualmente o como mezcla están presentes, dado el caso, en una cantidad de 0,05 hasta 3 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5 % en peso, en particular 0,1 a 1 % en peso, referida al peso total de los componentes A) a C).

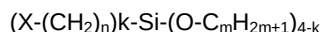
En algunos casos, han probado ser particularmente ventajosos los fenoles con impedimento estérico, con no más de un grupo con impedimento estérico en posición orto a los grupos hidroxilo fenólicos.

Como materiales de relleno C) en forma de fibras o partículas se mencionan fibras de carbono, fibra de vidrio, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, creta, cuarzo pulverizado, mica, sulfato de bario y feldespato, que son usados en cantidades de hasta 30 % en peso, en particular 1 a 20 % en peso.

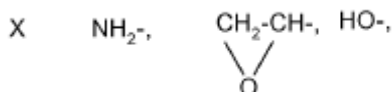
Como materiales de relleno en forma de fibra se mencionan fibras de carbono, fibras de aramida y fibras de titanato de potasio, en las que se prefieren de modo particular fibras de vidrio como vidrio E. Estas pueden ser empleadas como fibras para hilar o vidrio de corte, en las formas comunes en el mercado.

Los materiales de relleno en forma de fibra pueden ser tratados superficialmente previamente para una mejor compatibilidad con el granulado de poliamida, con un compuesto de silano.

Son compuestos adecuados de silano los de la fórmula general



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:



n es un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4,

m es un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2, y

k es un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1.

Los compuestos preferidos de silano son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltrietoxisilano, aminobutiltrietoxisilano así como los correspondientes silanos, que como sustituyente X contienen un grupo glicidilo.

Los compuestos de silano son usados para el recubrimiento superficial en general en cantidades de 0,01 a 2, preferiblemente 0,025 a 1,0 y en particular 0,05 a 0,5 % en peso (referido al material de relleno en forma de fibra).

Son adecuados también materiales de relleno en forma de aguja.

En el sentido de la invención, se entiende por materiales de relleno minerales en forma de aguja, un material de relleno mineral con carácter de forma de aguja fuertemente pronunciado. Como ejemplo se menciona wolastonita en forma de aguja. Preferiblemente, el mineral exhibe una relación L/D (longitud diámetro) de 8 : 1 a 35 : 1, preferiblemente de 8 : 1 a 11 : 1. El material de relleno mineral puede, dado el caso, ser tratado previamente con los anteriormente mencionados compuestos de silano; sin embargo, el tratamiento previo no es absolutamente necesario.

Como otros materiales de relleno se mencionan caolín, caolín calcinado, wolastonita, talco y creta, así como adicionalmente nanomateriales de relleno en forma de placas o agujas, preferiblemente en cantidades entre 0,1 y

10 %. Preferiblemente se usan aquí para ello bohemita, bentonita, montmorillonita, vermiculita, hectorita y laponita. Para obtener una buena compatibilidad del nanomaterial de relleno en forma de placas con el aglutinante orgánico, se modifican orgánicamente los nanomateriales de relleno en forma de placas según el estado de la técnica. La adición de nanomateriales de relleno en forma de placas o agujas a los nanocompuestos de acuerdo con la invención conduce a un aumento adicional de la resistencia mecánica. Otros materiales de relleno adecuados son nanotubos de carbono, grafito, grafito hinchado, grafema y nitruro de carbono.

En particular se usa talco, el cual es un silicato hidratado de magnesio de la composición $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ o $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$. Este denominado filosilicato de tres capas exhibe una estructura cristalina triclinica, monoclinica o rómbica con apariencia de forma de hojuelas. Como otros elementos traza pueden estar presentes Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K, en los que los grupos OH pueden estar reemplazados parcialmente por fluoruro.

Ejemplos de modificadores al impacto como componente C) son cauchos, los cuales pueden exhibir grupos funcionales. Pueden usarse también mezclas de dos o más diferentes cauchos que modifican al impacto.

Los cauchos que aumentan la tenacidad de la espuma contienen en general una fracción de elastómeros, que exhibe una temperatura de transición al vidrio inferior a $-10^{\circ}C$, preferiblemente inferior a $-30^{\circ}C$, y contienen por lo menos un grupo funcional que puede reaccionar con la poliamida. Son grupos funcionales adecuados por ejemplo grupos ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, imida de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epóxido, uretano o oxazolino, preferiblemente anhídrido carboxílico.

Entre los cauchos preferidos con grupos funcionales se cuentan cauchos de poliolefina con grupos funcionales, que están constituidos de los siguientes componentes:

1. 40 a 99 % en peso de por lo menos una alfa-olefina con 2 a 8 átomos de C,
 2. 0 a 50 % en peso de un dieno,
 3. 0 a 45 % en peso de un alquiléster C_1-C_{12} del ácido acrílico o ácido metacrílico o mezclas de tales ésteres,
 4. 0 a 40 % en peso de un ácido mono o dicarboxílico C_2-C_{20} etilénicamente insaturado o un derivado funcional de tal ácido,
 5. 0 a 40 % en peso de un monómero que contiene grupos epoxi, y
 6. 0 a 5 % en peso de otros monómeros que pueden formar polímeros por radicales,
- en los que la suma de los componentes 3) a 5) es por lo menos 1 a 45 % en peso, referida a los componentes 1) a 6).

Como ejemplos de α -olefinas adecuadas pueden mencionarse etileno, propileno, 1-butileno, 1-pentileno, 1-hexileno, 1-heptileno, 1-octileno, 2-metilpropileno, 3-metil-1-butileno y 3-etil-1-butileno, en los que se prefieren etileno y propileno.

Como monómeros adecuados de dienos se mencionan por ejemplo dienos conjugados con 4 a 8 átomos de C, como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C, como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos, como ciclopentadieno, ciclohexadienos, ciclooctadienos y dicitopentadieno, así como alquienilnorbornenos, como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2- metilil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos, como 3- metiltriciclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno, o sus mezclas. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etiliden-norborneno y dicitopentadieno.

El contenido de dieno es preferiblemente 0,5 a 50, en particular 2 a 20 y de modo particular preferiblemente 3 a 15 % en peso, referido al peso total del polimerizado de olefina. Son ejemplos de ésteres adecuados metil-, etil-, propil-, n-butil-, i-butil- y 2-etilhexil-, octil- y decilacrilato o bien los correspondientes ésteres de ácido metacrílico. De éstos, se prefieren de modo particular metil-, etil-, propil-, n-butil- y 2- etilhexilacrilato o bien -metacrilato.

En lugar de los ésteres o adicionalmente a ellos, en los polimerizados de olefina pueden estar presentes monómeros con grupos funcionales ácido y/o grupos funcionales ácido latentes de ácidos mono y dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

Son ejemplos de ácidos mono y dicarboxílicos etilénicamente insaturados ácido acrílico, ácido metacrílico, alquilésteres terciarios de estos ácidos, en particular tert.-butilacrilato y ácidos dicarboxílicos, como ácido maleico y ácido fumárico, o derivados de estos ácidos así como sus monoésteres.

Como monómeros con grupos funcionales ácido latentes deberían entenderse tales compuestos, que bajo las condiciones de polimerización o bien en la incorporación de polimerizado de olefina en las masas moldeadas,

forman grupos ácidos libres. Como ejemplos de ello se citan anhídridos de ácidos dicarboxílicos con 2 a 20 átomos de C, en particular anhídrido maleico y alquilésteres C₁-C₁₂ terciarios de los ácidos previamente mencionados, en particular tert.-butilacrilato y tert.-butilmetacrilato.

Como otros monómeros entran en consideración por ejemplo vinilésteres y viniléteres.

- 5 De modo particular se prefieren polimerizados de olefina de 50 a 98,9, en particular 60 a 94,85 % en peso de etileno, y 1 a 50, en particular 5 a 40 % en peso de un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, 0,1 a 20,0, en particular 0,15 a 15 % en peso de glicidilacrilato y/o glicidilmetacrilato, ácido acrílico y/o anhídrido maleico.

10 Son cauchos con grupos funcionales particularmente adecuados, polímeros de etileno-metilmetacrilato-glicidilmetacrilato, etileno-metilacrilato-glicidilmetacrilato, etileno-metilacrilato-glicidilacrilato y etileno-metilmetacrilato-glicidilacrilato.

La producción de los polímeros descritos anteriormente puede ocurrir según métodos de por sí conocidos, preferiblemente mediante copolimerización aleatoria bajo alta presión y temperatura elevada.

El índice de fusión de estos copolímeros está en general en el intervalo de 1 a 80 g/10 min (medido a 190°C y 2,16 kg de carga según la norma ISO1133).

- 15 Como cauchos entran en consideración además copolímeros comerciales de etileno- α olefina, que tienen grupos con capacidad de reaccionar con poliamida. La producción de los copolímeros de etileno- α -olefina que sirven de base ocurre mediante catálisis con metales de transición, en fase gaseosa o en solución. Como comonómeros entran en consideración las siguientes α -olefinas: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, estireno y estirenos sustituidos, vinilésteres, 20 vinilacetatos, acrilésteres, metacrilésteres, glicidilacrilatos y -metacrilatos, hidroxietilacrilatos, acrilamida, acrilonitrilo, alilamina y dienos, como butadieno e isopreno.

De modo particular se prefieren copolímeros de etileno/1-octeno, copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno-propileno, en los que se prefieren composiciones de

25 a 85 % en peso, preferiblemente 35 a 80 % en peso de etileno,

- 25 14,9 a 72 % en peso, preferiblemente 19,8 a 63 % en peso de 1-octeno o 1-buteno o propileno o sus mezclas

0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso de un ácido mono o dicarboxílico etilénicamente insaturado o un derivado funcional de uno de tales ácidos.

El peso molecular de éstos copolímeros de etileno- α -olefina está entre 10.000 y 500.000 g/mol, preferiblemente entre 15.000 y 400.000 g/mol (Mn, determinado por medio de GPC in 1,2,4-triclorobenceno con calibración con PS).

- 30 La fracción de etileno en los copolímeros de etileno- α -olefina está entre 5 y 97, preferiblemente entre 10 y 95, en particular entre 15 y 93 % en peso.

En una forma particular de ejecución se usan copolímeros de etileno- α olefina producidos por medio de los denominados "catalizadores de sitio individual". En el documento US 5,272,236 pueden encontrarse más detalles. En este caso, los copolímeros de etileno- α olefina exhiben una distribución estrecha de peso molecular para 35 poliolefina inferior a 4, preferiblemente menor a 3,5.

- 40 Como otros grupos de cauchos adecuados son de mencionar cauchos injertos de núcleo-concha. Se trata de un caucho injerto producido en emulsión, que consiste en por lo menos un componente duro y uno blando. Se entiende por un componente duro comúnmente un polimerizado con una temperatura de transición al vidrio de por lo menos 25°C, por un componente blando un polimerizado con una temperatura de transición al vidrio de máximo 0°C. Estos productos exhiben una estructura de un núcleo y por lo menos una concha, en la que la estructura surge por la sucesión de adiciones de monómeros. Los componentes blandos se derivan en general de butadieno, isopreno, alquilacrilatos, alquilmetacrilatos o siloxanos y dado el caso otros comonómeros. Pueden producirse núcleos adecuados de siloxano por ejemplo partiendo de octametiltetrasiloxano o tetraviniltetrametiltetrasiloxano oligoméricos cíclicos. Estos pueden reaccionar por ejemplo con γ -mercaptopropilmetildimetoxisilano en una 45 polimerización catiónica que abre el anillo, preferiblemente en presencia de ácidos sulfónicos, hasta dar los núcleos de siloxano blandos. Los siloxanos pueden ser también entrecruzados, en lo cual por ejemplo se ejecuta la reacción de polimerización en presencia de silanos con grupos que pueden hidrolizarse como halógeno o grupos alcoxi, como tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano o feniltrimetoxisilano. Como comonómeros adecuados se mencionan aquí por ejemplo estireno, acrilonitrilo y monómeros que entrecruzan o activos para formar injertos, con más de un doble 50 enlace que puede formar polímeros como dialliltalato, divinilbenceno, butandioldiacrilato o triail(iso)cianurato. Los componentes duros se derivan en general de estireno, alfa-metilestireno y sus copolimerizados, en los que como

comonómeros se citan aquí preferiblemente acrilonitrilo, metacrilonitrilo y metilmetacrilato.

Los cauchos injertos de concha-núcleo preferidos contienen un núcleo blando y una concha dura o un núcleo duro, una primera concha blanda y por lo menos otra concha dura. La incorporación de grupos funcionales como grupos carbonilo, ácido carboxílico, anhídrido carboxílico, amida, imida, éster de ácido carboxílico, amino, hidroxilo, epoxi, oxazolino, uretano, urea, lactama o halogenobencilo ocurre aquí preferiblemente mediante la adición de monómeros con grupos funcionales adecuados, en la polimerización de la última concha. Por ejemplo son monómeros adecuados con grupos funcionales, ácido maleico, anhídrido maleico, mono- o diéster o ácido maleico, butil-(met)acrilato terciario, ácido acrílico, glicidil(met)acrilato y viniloxazolina. La fracción de monómeros con grupos funcionales es en general de 0,1 a 25 % en peso, preferiblemente 0,25 a 15 % en peso, referida al peso total del caucho injerto de núcleo-concha. La relación en peso de componentes blando a duro es en general de 1 : 9 a 9 : 1, preferiblemente 3 : 7 a 8 : 2.

Tales cauchos son de por sí conocidos y son descritos por ejemplo en EP-A-0 208 187. La incorporación de grupos oxazino para la introducción de grupos funcionales puede ocurrir por ejemplo según EP-A-0 791 606.

Otro grupo de agentes adecuados que modifican la resistencia al impacto son los elastómeros termoplásticos de poliéster. Al respecto, se entiende por elastómeros de poliéster los copolietésteres segmentados, que contienen segmentos de cadena larga que por regla general se derivan de poli-(alquilen)eterglicoles, y segmentos de cadena corta que se derivan de dioles y ácidos dicarboxílicos de bajo peso molecular. Tales productos son de por sí conocidos y están descritos en la literatura por ejemplo en el documento US 3,651,014. También son obtenibles en el comercio los productos correspondientes bajo las denominaciones Hytrel TM (Du Pont), Arnitel TM (Akzo) y Pelprene TM (Toyobo Co. Ltd.).

Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes cauchos.

Como otros aditivos C), el granulado de acuerdo con la invención puede contener agentes auxiliares de procesamiento comunes como estabilizantes, agentes de retardo de oxidación, otros agentes contra la descomposición por el calor y descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes para retirar del molde, tintes como colorantes y pigmentos, agentes para formar núcleo, plastificantes, agentes ignífugos, etc..

Como ejemplos de agentes de retardo de la oxidación y estabilizantes al calor se mencionan fosfitos y otras aminas (por ejemplo TAD), hidroquinona, diferentes representantes sustituidos de estos grupos en concentraciones de hasta 1 % en peso, referidas al peso del granulado.

Como estabilizantes UV, que son usados en general en cantidades de hasta 2 % en peso referidas al granulado, se mencionan diferentes resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

Como tintes pueden añadirse también pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y hollín y/o grafito, además pigmentos orgánicos como ftalocianina, quinacridona, perileno así como colorantes, como nigrosina y antraquinona.

Como agentes formadores de núcleo pueden usarse fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco.

Como agentes ignífugos se mencionan fósforo rojo, agentes ignífugos que contienen P y N así como sistemas de agentes FS halogenados y sus agentes sinérgicos. Se prefieren melamina, cianurato de melamina, fosfinato de Al (por ejemplo Exolit OP, Clariant), 1,2-bis(pentabromofenil)metano (por ejemplo Saytex® 8010, Albemarle Corp.) y como agente sinérgico Fyrebloc 1411.

Se prefiere también un granulado expansible que contiene uno o varios agentes ignífugos del grupo de fósforo rojo, agentes ignífugos que contienen P y N, melamina, cianurato de melamina, sistemas de agentes halogenados y sus agentes sinérgicos.

Los granulados de acuerdo con la invención muestran buena estabilidad al almacenamiento: la materia prima forma espuma también después de más de 8 meses hasta la misma densidad, que directamente después de la producción del granulado de polímero expansible (materia prima).

Las espumas obtenidas se distinguen por un perfil de propiedades particular y novedoso para espumas en partículas:

- muy bajo encogimiento por temperatura: < 1 % de encogimiento en 1 h a 160°C

- existencia de prueba de fuego B2 (equipo de laboratorio) para densidades de 100 g/L sin agente ignífugo según DIN 4102,

- elevada resistencia a los solventes
- buena adherencia y estabilidad con adhesivos epóxicos y
- buena adherencia al metal.

5 Los granulados y espumas en partículas de acuerdo con la invención son adecuados para el uso por ejemplo en la industria de los automóviles, por ejemplo en la construcción de automóviles, en la industria aeronáutica, el transporte, en la industria de empaques, industria de construcción, por ejemplo para aislamientos estables a la temperatura en construcción de edificios, en la industria del deporte y tiempo libre, en el transporte, en la industria de instalaciones eólicas y/o en la ingeniería. Son adecuados también en la técnica de casas y edificios y como material de aislamiento.

10 La invención es ilustrada en más detalle mediante ejemplos, sin limitarse por ello.

Ejemplos:

Ejemplo 1

Producción

15 Se mezclaron 40 partes de Poliamida 6 (Ultramid B36, compañía BASF SE, Ludwigshafen) y 60 partes de Poliamida 6I (Grivory G16, compañía EMS-Chemie, Gross-Umstadt) por impregnación en fundido con 1,5 partes de agua y 1 parte de iso-pentano así como 1 parte de talco (IT Extra, compañía Mondo Mineralis, Amsterdam).

20 Antes del procesamiento se secaron todos los polímeros bajo vacío por al menos 4 h a 80 °C. A continuación se añadieron las poliamidas así como los otros componentes, como cargas que contienen talco y agente ignífugo, sin calentamiento en un extrusor de tornillo sin fin con giro en el mismo sentido (Leistritz, diámetro de tornillo sin fin 18 mm, longitud del tornillo sin fin 40 D). El extrusor fue operado con una velocidad de tornillo sin fin de 100 revoluciones /min. Por la alimentación de los tornillos sin fin se fundieron todos los polímeros y se incorporaron otras adiciones de manera homogénea en el fundido. Sobre la longitud del tornillo sin fin se añadieron al extrusor los agentes propelentes físicos, como isopentano así como agua y se mezclaron con el fundido o se disolvieron en él. La rata de flujo total fue de 3 kg/h.

25 Se colocó la totalidad de la mezcla bajo presión, mediante una bomba de engranajes controlada por la presión de entrada, instalada a la salida del extrusor, para pasar por una válvula de ventilación y una tobera de descarga, para formar los gránulos del material (diámetro de tobera 0,75 mm, una abertura de tobera, temperatura de tobera aproximadamente 280°C). La temperatura del fundido antes de la formación de los gránulos estaba, dependiendo del material usado, entre 200 y 240°C. El material fue transformado en gránulos bajo presión de agua (15 bar) a 30 temperaturas de agua relativamente bajas (aproximadamente 42°C), para evitar la formación prematura de espuma. La presión resultante del fundido en la tobera de descarga fue, dependiendo del material usado, 140 a 300 bar. El tamaño promedio de partícula obtenido del granulado expansible estaba en aproximadamente 1,25 mm.

Después de la extrusión y formación de los gránulos bajo agua, existía un polímero en matriz parcialmente cristalino.

35 Las partículas expansibles tenían un diámetro promedio de 1,25 mm.

40 La matriz de polímero exhibía una temperatura de fusión de 210°C y un punto de vidrio de 83°C para una cristalinidad de 5%. La cristalinidad fue determinada de acuerdo con la invención con ayuda de calorimetría dinámica diferencial (DSC, calorimetría de barrido diferencial) mediante integración de la señal de fusión, es decir una cristalinidad de 100 % corresponde a 230 J/g (Journal of Polymer Science parte B Polymer Physics 35 (1997) 2219-2231). La medición ocurrió de acuerdo con la invención según ISO 11357-7. La temperatura de fusión fue determinada de acuerdo con la invención según ISO 11357-3 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min. La temperatura de transición al vidrio fue determinada de acuerdo con la invención según ISO 11357-2 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min.

Procesamiento y propiedades

45 Se realizó la expansión del granulado obtenido, en un formador de espuma previa (tipo PREEX-1000 de la compañía Hirsch) a 104°C y 0 bar de sobrepresión en 20 o bien 60 segundos hasta dar perlas de espuma con densidades aparentes de 90 g/L o bien 140 g/L. Después de almacenamiento a temperatura ambiente durante la noche se comprimieron las perlas de espuma en un equipo automático de moldeo a 2,4 bar de sobrepresión hasta placas de aproximadamente 20 cm x 30 cm x 5 cm. Después del secado de las placas a temperatura elevada (de 50 60 a 80°C) por 16 a 36 h se obtuvieron espumas en partículas muy bien soldadas, secas, con densidades de 92 g/L o bien 141 g/L.

La espuma en partículas obtenidas mostró un encogimiento por temperatura inferior a 1 % a 160°C en 1 h. Para ello se cortó dando forma a un cubo de espuma en partículas con una longitud de canto de 50,0 mm y se almacenó en un horno de convección a 160°C por una hora.

Ejemplo 2

5 Producción

Se mezclaron 39 partes de Poliamida 6 ((Ultramid B36, compañía BASF SE, Ludwigshafen), 2,5 partes de poliestireno (158K, compañía BASF SE, Ludwigshafen) y 58,5 partes de Poliamida 6I (Grivory G16 compañía EMS-Chemie, Gross-Umstadt) por impregnación del fundido con 2 partes de agua y 2 partes de iso-pentano así como 1 parte de talco (IT Extra, compañía Mondo Mineralis, Amsterdam).

10 Antes del procesamiento se secaron todos los polímeros bajo vacío por al menos 4 h a 80 °C. A continuación se añadieron las poliamidas así como los otros componentes, como cargas que contienen talco y agente ignífugo, sin calentamiento en un extrusor de tornillo sin fin con giro en el mismo sentido (Leistritz, diámetro de tornillo sin fin 18 mm, longitud del tornillo sin fin 40 D). El extrusor fue operado con una velocidad de tornillo sin fin de 100 revoluciones /min. Por la alimentación de los tornillos sin fin se fundieron todos los polímeros y se incorporaron
15 otras adiciones de manera homogénea en el fundido. Sobre la longitud del tornillo sin fin se añadieron al extrusor los agentes propelentes físicos, como isopentano así como agua y se mezclaron con el fundido o se disolvieron en él. La rata de flujo total fue de 3 kg/h.

Se colocó la totalidad de la mezcla bajo presión, mediante una bomba de engranajes controlada por la presión de entrada, instalada a la salida del extrusor, para pasar por una válvula de ventilación y una tobera de descarga, para
20 formar los gránulos del material (diámetro de tobera 0,75 mm, una abertura de tobera, temperatura de tobera aproximadamente 280°C). La temperatura del fundido antes de la formación de los gránulos estaba, dependiendo del material usado, entre 200 y 240°C. El material fue transformado en gránulos bajo presión de agua (15 bar) a temperaturas de agua relativamente bajas (aproximadamente 42°C), para evitar la formación prematura de espuma. La presión resultante del fundido en la tobera de descarga fue, dependiendo del material usado, 140 a 300 bar. El
25 tamaño promedio de partícula obtenido del granulado expansible estaba en aproximadamente 1,25 mm.

Después de la extrusión y formación de los gránulos bajo agua, existía un polímero en matriz parcialmente cristalino. Las partículas expansibles tenían un diámetro promedio de 1,25 mm. La matriz de polímero exhibía una temperatura de fusión de 213 °C y un punto de vidrio de 95 °C para una cristalinidad de 8 %. La cristalinidad fue determinada de acuerdo con la invención con ayuda de calorimetría dinámica diferencial (DSC, calorimetría de
30 barrido diferencial) mediante integración de la señal de fusión, es decir una cristalinidad de 100 % corresponde a 230 J/g (Journal of Polymer Science parte B Polymer Physics 35 (1997) 2219-2231). La medición ocurrió de acuerdo con la invención según ISO 11357-7. La temperatura de fusión fue determinada de acuerdo con la invención según ISO 11357-3 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min. La temperatura de transición al vidrio fue determinada de acuerdo con la invención según ISO 11357-2 con ratas de calentamiento y enfriamiento
35 de 20 K/min.

Procesamiento y propiedades

Se realizó la expansión de este granulado expansible, en un formador de espuma previa (tipo PREEX-1000 de la compañía Hirsch) a 104°C y 0 bar de sobrepresión en 20 o bien 60 segundos hasta dar perlas de espuma con densidades aparentes de 70 g/L o bien 120 g/L. Después de almacenamiento a temperatura ambiente durante la
40 noche se comprimieron las perlas de espuma en un equipo automático de moldeo a 2,4 bar de sobrepresión hasta placas de aproximadamente 20 cm x 30 cm x 5 cm. Después del secado de las placas a temperatura elevada (de 60 a 80°C) por 16 a 36 h se obtuvieron espumas en partículas muy bien soldadas, secas. Las densidades de las partes de espuma estuvieron en 72 g/L o bien 124 g/L.

Ejemplo 3

45 Expansibles con aditivos ignífugos.

Producción

La producción de los granulados expansibles y las partes de espuma ocurrió de manera análoga al Ejemplo 1. Adicionalmente se dosificaron las cantidades indicadas de aditivos ignífugos (descritos como otros aditivos). En la Tabla 1 se citan los resultados.

50 Se trataron a la llama y se evaluaron placas de espuma con las dimensiones 6.5 cm x 6.5 cm x 1 cm, de manera análoga a las del procedimiento descrito en el documento DIN 4102, si la espuma se extingue por sí misma.

Lista de las sustancias

Nombre de la sustancia	Productor	Composición química
Ultramid B36	BASF SE, Ludwigshafen	PA6
Grivory G16	EMS Chemie, Gross-Umstadt	PA 6I/6T
Talco IT extra	Mondomineralis, Amsterdam	Talco
Budit 315 ®	Budenheim KG, Budenheim	Cianurato de melamina
Saytex 8010	Albemarle Corporation, Belgium	Bis(pentabromfenil)metano
Fyrebloc 1411	Chemtura Corporation, EEUU	Trióxido de antimonio, Poliamida (PA6)
Exolit OP1312	Clariant, Suiza	Fosfinato de Al

Tabla 1: Cantidades de agentes ignífugos y resultados de los ensayos al fuego

Ejemplo	Agente ignífugo	Ignífugo (fracción)	Agente sinérgico	Agente sinérgico (fracción)	Densidad de la espuma	Resultado al fuego
Ensayo de comparación	-	-	-	-	85	Quemado
3.1	Budit 315	0,50	-	-	108	Se extingue por sí mismo
3.2	Budit 315	1,00	-	-	85	Se extingue por sí mismo
3.3	Saytex 8010	0,25	Fyrebloc 1411, Chemtura corporation	0,25	69	Se extingue por sí mismo
3.4	Saytex 8010	0,50	Fyrebloc 1411	0,50	75	Se extingue por sí mismo
3.5	Saytex 8010, Albemarle	1,00	Fyrebloc 1411, Chemtura corporation	1,00	86	Se extingue por sí mismo
3.6	Saytex 8010, Albemarle	2,50	Fyrebloc 1411, Chemtura corporation	2,50	102	Se extingue por sí mismo
Ejemplo	Agente ignífugo	Ignífugo (fracción)	Agente sinérgico	Agente sinérgico (fracción)	Densidad de la espuma	Resultado al fuego
3.7	Exolit OP1312, Clariant	1,00	-	-	68	Se extingue por sí mismo

Ejemplo	Agente ignífugo	Ignífugo (fracción)	Agente sinérgico	Agente sinérgico (fracción)	Densidad de la espuma	Resultado al fuego
3.8	Exolit OP1312, Clariant	3,00	-	-	69	Se extingue por sí mismo
3.9	Fyrebloc	1,25	-	-	60	Se extingue por sí mismo

Los Ejemplos prueban que los granulados obtenidos exhiben buenas propiedades como agentes ignífugos.

Ejemplo 4 Granulados expansibles con diferentes adiciones

5 La producción de los granulados expansibles y de las espumas ocurrió de manera análoga al Ejemplo 1. Adicionalmente se agregaron las cantidades indicadas de polímeros, aditivos o coagentes propelentes. En la tabla 2 se citan los resultados.

Lista de sustancias

Nombre de la sustancia	Productor	Composición química
Ultramid B36	BASF SE, Ludwigshafen	PA6
Grivory G16	EMS Chemie, Gross-Umstadt	PA 6I/6T
	BASF SE	PA 6T/66/6
Talco	IT extra	Talco GT/6616
Joncryl ADR 4368	BASF SE	Agente de alargamiento de cadena
VT 2410	BASF SE	Copolímero de estireno-acrilonitrilo-anhídrido maleico
Kraton 61910	Kraton Polymers	Copolímero de SEBS-anhídrido maleico
PS 158K	BASF SE	Poliestireno

Tabla 2 - Granulados expansibles y espumas con diferentes adiciones

Ejemplo		Polímero A2) termoplástico	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9
A1)	Poliamida										
	PA6i	Grivory G 16	60	60	60	48	48	60	40	54	60
	PA 6	Ultramid B36	40	40	40	32	32			36	40
Ejem-plo		Polímero A2) termoplástico	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9
	PA6T/66/6							40	60		

ES 2 578 710 T3

Ejemplo		Polímero A2) termoplástico	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9
A2)	Polímero termoplástico										
	SANMA	VT 2410				20					
	SEBS-MA	Kraton G1910					20				
	PS	PS158K								10	
B)	Agente propelente										
	Iso-pentano (dosificado)		1.3	1.6	1.6	2.5	4.0	1.6	1.6	2.0	1.6
	Agua		2	2		2	2	2	2	2	2
	Etanol				2						
C)	Aditivos										
	Talco		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Estabilizante CuI/KI			1.0							
	Agente de alargamiento de cadena	Joncryl ADR4368									0.6
Densidad del granulado expansible (g/L)			610	609	495	609	435	460	459	585	601
Temperatura de formación de espuma previa (°C)			100	100	100	100	100	100	100	100	100
Tiempo de formación de espuma previa (s)			60	60	60	60	60	60	60	60	60
Densidad de la espuma después de la formación de espuma previa (g/L)			60	83	115	83	208	65	92	158	72

Los Ejemplos 4.1-4.9 prueban que también con diferentes adiciones de polímero, aditivos y coagentes propelentes, se obtienen espumas con densidades predominantemente bajas.

REIVINDICACIONES

1. Granulado expansible, que contiene
 - A) una matriz de polímero consistente en
 - A1) por lo menos 55 % en peso de poliamida (referida a la suma de los componentes A1) y A2)) con una cristalinidad de hasta 30 %, dado el caso una temperatura de fusión en el intervalo de 100 a 340 °C y una temperatura de transición al vidrio en el intervalo de 0 a 150°C y
 - A2) 0 a 45 % en peso de uno o varios polímeros termoplásticos diferentes de los componentes A1);
 - B) un componente de agente propelente físico y
 - C) dado el caso otros aditivos,
- 10 en el que la cristalinidad es determinada según ISO 11357-7 con ayuda de calorimetría dinámica diferencial, la temperatura de fusión es determinada según ISO 11357-3 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min y la temperatura de transición al vidrio es determinada según ISO 11357-2 con ratas de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min.
- 15 2. Granulado expansible según la reivindicación 1, en el que la cristalinidad está en el intervalo de 1 a 25 %.
3. Granulado expansible según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura de transición al vidrio está en el intervalo de 15 a 130 °C.
4. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura de fusión para polímeros parcialmente cristalinos está en el intervalo de 100 a 340 °C.
- 20 5. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la matriz de polímero A) consiste en el componente de poliamida A1).
6. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la matriz de polímero A) contiene 0,1 a 4,9 % en peso de uno o varios polímeros termoplásticos A2) referido a la suma de los componentes A1) y A2).
- 25 7. Granulado expansible según la reivindicación 6 que contiene como componente A2) uno o varios polímeros de estireno y/o sus mezclas con uno o varios polifenilénéters,
8. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente A1) contiene dos o más poliamidas del grupo de policaprolactama (PA6), polibutilenadipamida (PA 46), polihexametilenadipamida (PA 66), polihexametilensebacamida (PA 610), polihexametilendodecanamida (PA 612), poli-11-aminoundecanamida (PA 11), polilaurinactama (PA 12), poli-m-xililenadipamida (PAMXD 6), polipentametilensebacamida (PA 510), 6T/X (X= lactama), 6T/6I, 6T/6I/XY, 6T/XT (X= diamina C₄-C₁₈ de cadena recta o ramificada), XT (X=diamina C₄-C₁₈), 6.12. PA PACM 12 (PACM = p-diaminodiclohexilmetano), PA MACM 12 (MACM = 3,3-dimetil-p-diaminodiclohexilmetano), PA MPMD 6 (MPMD = 2-metilpentametilendiamina), PA MPMD T, PA MPMD 12, polihexametilenisoftalamida (PA 61), PA 6I/6T, PA 6-3-T (poliamida de ácido tereftálico, y mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina) y sus productos de transamidación.
- 30 9. Granulado expansible según la reivindicación 8, en el que el componente A1) contiene PA6, PA 6/66 y/o PA 610 en mezcla con PA 6I y/o sus productos de transamidación.
10. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 9, que como componente de agente propelente B) contiene uno o varios agentes propelentes físicos.
11. Granulado expansible según la reivindicación 10, que contiene 0,01 a 7 % en peso de uno o varios agentes propelentes orgánicos físicos, referidos a la suma de los componentes A) y B).
- 40 12. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene 0,1 a 10 % en peso de H₂O (referido al peso de la matriz de polímero A)).
13. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 12 que como aditivo C) contiene 0,1 a 40 % en peso (referido a la suma de los componentes A), B) y C)) de uno o varios compuestos del grupo de los estabilizantes, agentes de retardo de oxidación, agentes contra descomposición por calor y descomposición por luz ultravioleta, agentes lubricantes y para retirar del molde, colorantes, pigmentos, agentes formadores de núcleo,
- 45

plastificantes, agentes ignífugos y materiales de relleno.

14. Granulado expansible según la reivindicación 13, que contiene uno o varios agentes ignífugos del grupo de fósforo rojo, agentes ignífugos que contienen P y N, melamina, cianurato de melamina, sistemas ignífugos halogenados y sus sinergistas.

5 15. Método para la producción de un granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 14 que contiene las siguientes etapas:

a) preparación de la poliamida A1) y dado el caso el componente de polímero A2) en estado fundido,

b) mezcla del componente de agente propelente B) físico y dado el caso de uno o varios aditivos C) en el fundido,

c) extrusión y

10 d) formación de gránulos del fundido que tiene agente propelente, bajo agua.

16. Granulado expansible según una de las reivindicaciones 1 a 14, obtenible mediante

15 a) Preparación de una mezcla que contiene dos o más poliamidas del grupo de la policaprolactama (PA6), polibutilenadipamida (PA 46), polihexametilenadipamida (PA 66), polihexametilensebacamida (PA 610), polihexametilendodecanamida (PA 612), poli-11-aminoundecanamida (PA 11), polilaurinlactama (PA 12), poli-m-xililenadipamida (PAMXD 6), polipentametilensebacamida (PA 510), 6T/X (X= lactama), 6T/6I, 6T/6I/XY, 6T/XT (X= diamina C₄-C₁₈ de cadena recta o ramificada), XT (X= diamina C₄-C₁₈), 6.12. PA PACM 12 (PACM = p-diaminodiecilohexilmetano), PA MACM 12 (MACM = 3,3-dimetil-p-diaminodiecilohexilmetano), PA MPMD 6 (MPMD = 2-metilpentametilendiamina), PA MPMD T, PA MPMD 12, polihexametilenisofalamida (PA 6I), PA 6I/6T, PA 6-3-T (poliamida de ácido tereftálico, mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina) y sus productos de transamidación,

20 b) mezcla de los componentes de agente propelente B) físico y dado el caso de uno o varios aditivos C) en el fundido,

c) extrusión y

d) formación de gránulos del fundido que tiene agente propelente, bajo agua.