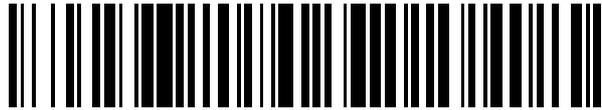


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 309**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08J 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2011 E 13163665 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2617771**

54 Título: **Método para producir granulados expandibles que contienen poli(ácido láctico)**

30 Prioridad:

14.01.2010 EP 10150730

02.12.2010 EP 10193484

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

05.09.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

FÜSSL, ANDREAS;

SAMPATH, BANGARU DHARMAPURI

SRIRAMULU;

HOFMANN, MAXIMILIAN;

BELLIN, INGO;

NALAWADE, SAMEER;

HAHN, KLAUS;

KÜNKEL, ANDREAS y

LOOS, ROBERT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 581 309 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

Método para producir granulados expandibles que contienen poli(ácido láctico)

La invención se refiere a un método para producir granulados expandibles que contienen poli(ácido láctico), el cual comprende las etapas de:

- 5 a) fundir y mezclar los componentes i) 50 a 99,9 % en peso de poli(ácido láctico), respecto del peso total de los componentes i a iii, ii) 0 a 49,9 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de uno o varios otros polímeros, iii) 0,1 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de un diepóxido o poliepóxido y iv) 0,1 a 5% en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de un agente de nucleación,
- 10 b) incorporar en mezcla v) 1 a 7 % en peso respecto de la totalidad de los componentes i a iv, de un propelente orgánico y de vi) 0,01 a 5 % en peso de un co-propelente que se selecciona del grupo de nitrógeno, dióxido de carbono, argón, helio o mezclas de los mismos, al polímero fundido por medio de un mezclador estático o dinámico, a una temperatura de al menos 140°C,
- c) descargar a través de una placa de toberas con perforaciones cuyo diámetro a la salida de las toberas es a lo sumo de 1,5 mm, y
- 15 d) producir gránulos a partir del material fundido que contiene propelente directamente después de la placa de toberas bajo agua a una presión en el intervalo de 1 a 20 bar.

El método para producir granulados expandibles de poli(ácido láctico) (espumas de partículas que contienen poli(ácido láctico)) ha sido descritas en términos generales en el documento WO 01/012706, en el cual no se indica una mezcla especial de poli(ácido láctico) (véanse componentes i) a iv) en la etapa a) ni un procedimiento ventajoso tal como la granulación bajo agua con presión aplicada (véanse las etapas de la invención c) hasta e). Este método no conduce en otros intervalos a espumas de partículas reproducibles y principalmente no impide el espumado prematuro de los granulados expandibles.

El documento WO 08/130226 describe un procedimiento de cuatro etapas, complicado, para producir granulados expandibles que contienen poli(ácido láctico), en el cual se recubren las partículas de poli(ácido láctico) y luego se impregnan con dióxido de carbono, o se impregnan las partículas con dióxido de carbono y luego se recubren. La impregnación con dióxido de carbono conduce además a partículas espumadas prematuramente las cuales implican una tecnología completamente distinta para el tratamiento posterior de las espumas de partículas.

El documento JP2007 169394 describe la preparación de perlas expandibles de espuma hechas de ácido láctico, mientras que la presente invención se refiere a la producción de espumas de partículas expandibles por medio de un propelente orgánico y un co-propelente.

El objetivo de la presente invención era proporcionar un método sencillo, factible de implementar en un procedimiento, para la preparación de granulados expandibles que contienen poli(ácido láctico) los cuales tienen un tamaño de grano y una distribución uniforme de tamaño de grano.

De conformidad con esto, se ha encontrado el método descrito al principio.

35 A continuación se describe con más detalle el método de la invención.

El polímero que contiene poli(ácido láctico), que es producido en la etapa a), es por regla general una mezcla de:

- i) 50 a 98,9 % en peso de poli(ácido láctico), respecto del peso total de los componentes i a iii,
- ii) 1 a 49,9 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de al menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos y un compuesto alifático con dos grupos hidroxilo,
- 40 iii) 0,1 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que contiene grupos epóxido a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos, y
- iv) 0 a 10 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de uno o de varios aditivos.

Preferiblemente el polímero que contiene poli(ácido láctico) consiste en una mezcla que tiene:

- 45 i) 55 a 98,9 % en peso, principalmente preferible 70 a 94,9 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de poli(ácido láctico),

ii) 1 a 44,9 % en peso, principalmente preferible 5 a 29,9 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de al menos un poliéster a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y un compuesto alifático con dos grupos hidroxilo, o de poli (succinato-co-tereftalato de alquileno).

5 iii) 0,1 a 2 % en peso, principalmente preferible 0,1 a 1 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que contiene grupos epóxido, a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos, y

iv) 0.1 a 2 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de un agente de nucleación.

De manera principalmente preferida, el polímero PM' que contiene poli(ácido láctico) está compuesto de una mezcla que contiene:

10 i) 60 a 98,9 % en peso, principalmente preferible 65 a 79,9 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de poli(ácido láctico),

ii) 1 a 39,9 % en peso, principalmente preferible 20 a 34,9 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de al menos un poliéster a base de:

a) 90 a 99,5 mol %, respecto de los componentes a hasta b, de ácido succínico;

15 b) 0,5 a 10 mol %, respecto de los componentes a hasta b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos de C₈-C₂₀, que se seleccionan preferiblemente de ácido tereftálico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico;

c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,3-propandiol o 1,4-butandiol;

iii) 0,1 a 2 % en peso, principalmente preferible 0,1 a 1 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de un copolímero que contienen grupos epóxido a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos, y

20 iv) 0 a 1 % en peso y preferentemente 0,1 a 1 % en peso respecto del peso total de los componentes i a iii, de un agente de nucleación.

Tal como muestra el ejemplo 14, a partir del polímero PM' que contiene poli(ácido láctico) últimamente mencionado, se producen granulados expandibles y a partir de ellos espumas con estabilidad dimensional térmica mejorada, propiedades mecánicas mejoradas y baja densidad.

Como componente i) se emplea preferiblemente poli(ácido láctico) con el siguiente perfil de propiedades:

25 • una tasa de volumen de fusión (MVR a 190° C y 2.16 kg de acuerdo con ISO 1133) de 0,5 a 15 de preferencia 1 a 9, de particular preferencia 2 a 8 ml/10 minutos

• un punto de fusión por debajo de 180° C;

• un punto de transición vítrea (Tg) de más de 40°C

• un contenido de agua de menos de 1000 ppm

30 • un contenido residual de monómeros (lactida) de menos de 0,3%

• un peso molecular de más de 50 000 Dalton.

35 Poli(ácidos lácticos) preferidos son, por ejemplo, de NatureWorks®, el Ingeo® 2002 D, 4032 D, 4042 D y 4043 D, 8251 D, 3251 D y principalmente 8051 D así como 8052D. NatureWorks 8051 D y 8052 D son poli(ácidos lácticos) de la compañía NatureWorks, con las siguientes propiedades de producto: Tg: 65,3°C, Tm: 153,9°C, MVR: 6,9 [ml/10 minutos], Mw: 186000, Mn: 107000. Además, estos productos presentan un índice ácido un poco elevado.

Para la preparación de los granulados expandibles de acuerdo con la invención han demostrado ser ventajosos principalmente los poli(ácidos lácticos) con una MVR según ISO 1133 [190°C/2,16 kg] de 5 a 8 ml/10 minutos.

40 Principalmente son adecuados poli(ácidos lácticos) que presentan el intervalo de MVR ya mencionado y/o una temperatura de inicio en la cristalización en frío en el intervalo de 80°C a 125°C, de preferencia a 90°C hasta 115°C y principalmente de preferencia a 95°C hasta 105°C, medida por medio de DSC (differential scanning calorimetry o calorimetría de barrido diferencial) a una tasa de calentamiento de 20K/min (intervalo de medición desde -60°C hasta 220°C; Mettler DSC 30 con un controlador TC15/TA, Mettler-Toledo AG).

Se ha encontrado que la mayoría de tipos de poli(ácido láctico) disponibles en el mercado en las condiciones previamente mencionadas presentan una temperatura de inicio en la cristalización en frío inferior a 80 °C. Una

comparación entre los tipos de poli(ácido láctico) (PLA) NatureWorks® 8051 D, 8052D y 4042D debería clarificar la conducta diferente en la cristalización de los granulados preparados a partir de éstos (véase tabla). La tabla muestra mediciones de DSC de granulados expandibles de dos tipos de PLA, los cuales se sometieron a nucleación respectivamente con 0,3% y habían sido cargados con 5,7 % en peso de n-pentano en calidad de propelente.

5 Tabla: Datos de DSC a una tasa de calentamiento de 20 K/minutos (intervalo de medición -60 °C a 220 °C)

Ejemplo	Tg (temp. De transición vítrea)	Tc de inicio	Tc (cristalización en frío)	Tm (punto de fusión)
PLA 4042 D	42,4°C	71,8°C	82,5°C	155,6°C
PLA 8051 D	41,1°C	94,7°C	106,9°C	147,6°C

10 Por lo regular, los granulados expandibles de acuerdo después de preparados presentan una fracción cristalina de sólo un pequeño porcentaje; es decir que son amorfos en su mayor parte. Una temperatura elevada de inicio en la cristalización en frío en el intervalo de 80°C a 125°C, preferiblemente a 90°C hasta 115°C y principalmente preferible a 95°C hasta 105°C favorece una formación de espuma con vapor de agua. La tendencia a la cristalización y el comportamiento al formar espumas de los granulados expandibles se ajustan entre sí de manera óptima en los tipos de PLA tales como NatureWorks® 8051 D, 8052D.

Como componente ii han de entenderse poliésteres alifáticos o parcialmente aromáticos (alifático-aromáticos).

15 Tal como se mencionó, en calidad de componente ii) son adecuados poliésteres alifáticos puros. Se entiende por poliésteres alifáticos los poliésteres de alcanodiolos de C₂-C₁₂ y ácidos alcano(de C₄-C₃₆)-dicarboxílicos alifáticos como polisuccinato de butileno (PBS), poliadipato de butileno (PBA), polisuccinato-adipato de butileno (PBSA), polisuccinato-sebacato de butileno (PBSSe), polisebacato-adipato de butileno (PBSeA), polisebacato de butileno (PBSe) o las correspondientes poliésteramidas. Los poliésteres alifáticos son comercializados por las compañías Showa Highpolymers bajo los nombres Bionolle y Mitsubishi bajo el nombre GSPla. En la EP08165370.1 se describen nuevos desarrollos.

Los poliésteres alifáticos exhiben por lo regular índices de viscosidad según DIN 53728 de 150 a 320 cm³/g y preferiblemente 150 a 250 cm³/g.

25 La MVR (tasa de volumen de material fundido) según EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) está por lo general en 0,1 a 70, preferiblemente en 0,8 a 70 y en particular en 1 a 60 cm³/10 min. Los índices de ácido según DIN EN 12634 están en general en 0,01 a 1,2 mg KOH/g, preferiblemente en 0,01 a 1,0 mg KOH/g y en particular preferiblemente en 0,01 a 0,7 mg KOH/g.

30 Los poliésteres parcialmente aromáticos que también son adecuados como componente ii), consisten en dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos. Los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados incluyen poliésteres lineales de cadena no alargada (WO 92/09654). En particular, en calidad de productos para mezclar, son adecuados poliésteres alifáticos/aromáticos, butandiol, ácido tereftálico y ácidos dicarboxílicos alifáticos de C₄-C₁₈ tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico (como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2006/097353 a 56). Preferiblemente como componente ii se emplean poliésteres parcialmente aromáticos de cadena alargada y/o ramificados. Los últimos son conocidos de los documentos mencionados al principio WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o del documento WO 98/12242, a los cuales se hace referencia expresa. Así mismo entran en consideración mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos.

Para el método de acuerdo con la invención para la producción de espumas de partículas, son adecuados en particular poliésteres ii alifáticos-aromáticos, biodegradables, que contienen:

40 a) 40 a 70 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de uno o varios derivados de ácidos dicarboxílicos o ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo compuesto por: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido brasílico;

b) 60 a 30 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de un derivado de ácido tereftálico;

c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de un alquilen-diol de C₂-C₈ u oxialquilen-diol de C₂-C₆;

d) 0,00 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a hasta c, de un extensor de cadena y/o reticulador seleccionado del grupo compuesto por: un isocianato di- o polifuncional, isocianurato, oxazolona, epóxido, peróxido, anhídrido de ácido carboxílico y/o un alcohol al menos trihídrico.

Los poliésteres ii alifáticos/aromáticos empleados preferiblemente contienen:

- 5 a) 50 a 65 y principalmente 58 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de uno o de varios derivados de ácido dicarboxílico o de ácidos dicarboxílicos seleccionados del grupo compuesto por ácido succínico, ácido azelaico, ácido brasílico y preferiblemente ácido adípico, en particular preferiblemente ácido sebácico;
- b) 50 a 35 y principalmente 42 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de un derivado de ácido tereftálico;
- c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,4-butandiol y

10 d) 0 a 2 % en peso, preferentemente 0,01 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes a hasta c, de un extensor de cadena y/o reticulador seleccionados del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, anhídrido de ácido carboxílico tal como anhídrido maleico, epóxido (principalmente un poli(met)acrilato que contiene epóxido) y/o un alcohol al menos trihídrico o un ácido carboxílico al menos trifuncional.

15 Como ácidos dicarboxílicos alifáticos son adecuados preferiblemente, ácido succínico, ácido adípico y en particular preferiblemente ácido sebácico. Los poliésteres que contienen ácido succínico y ácido sebácico tienen la ventaja de que también se encuentran disponibles como materia prima renovable.

Los poliésteres ii empleados preferiblemente contienen:

- a) 90 a 99,5 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de ácido succínico;
- b) 0,5 a 10 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de uno o varios ácidos dicarboxílicos de C₈-C₂₀
- 20 c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,3-propandiol o 1,4-butandiol.

Los poliésteres ii utilizados de manera principalmente preferida contienen:

- a) 90 a 99,5 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de ácido succínico;
- b) 0,5 a 10 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de ácido tereftálico, ácido azelaico, ácido sebácico y/o ácido brasílico
- 25 c) 98 a 102 % molar, respecto de los componentes a hasta b, de 1,3-propandiol o 1,4-butandiol y
- d) 0,01 a 5 % en peso, respecto del peso total de los componentes a hasta c, de un extensor de cadena y/o reticulador seleccionados del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, epóxido (principalmente un poli(met)acrilato que contiene epóxido), un alcohol al menos trihídrico o un ácido carboxílico al menos trifuncional.

30 La síntesis de los poliésteres ii descritos se efectúa según los métodos descritos en WO-A 92/09654, WO-A 96/15173 o preferiblemente en WO-A 09/127555 y WO-A 09/127556, preferiblemente en una cascada de reacciones de dos etapas. Primero reaccionan los derivados de ácidos dicarboxílicos junto con el diol en presencia de un catalizador de transesterificación para dar lugar a un pre-poliéster. Este pre-poliéster exhibe en general un índice de viscosidad (IV) de 50 a 100 mL/g, preferiblemente 60 a 80 mL/g. Como catalizadores se usan habitualmente catalizadores de zinc, aluminio y principalmente titanio. Los catalizadores de titanio como ortotitanato de tetra(isopropilo) y principalmente ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) tienen, frente a los catalizadores de estaño, antimonio, cobalto y plomo empleados frecuentemente en la literatura como por ejemplo dioctanato de estaño, como ventaja que las cantidades residuales de catalizador o de producto derivado del catalizador, remanentes en el

35 producto, son menos tóxicas. Esta circunstancia es de particular importancia para los poliésteres biodegradables, puesto que mediante la producción de compost éstos pueden llegar inmediatamente al ambiente.

40

Los poliésteres ii se producen a continuación en una segunda etapa de acuerdo con los métodos descritos en los documentos WO-A 96/15173 y EP-A 488 617. El pre-poliéster reacciona con extensores de cadena d), por ejemplo con diisocianatos o con polimetacrilatos que contienen epóxido en una reacción de extensión de cadena para dar lugar a un poliéster con un IV de 50 a 450 mL/g, preferentemente 80 a 250 mL/g.

45 Por lo regular se emplean 0,01 a 2 % en peso, preferentemente 0,1 a 1,0 % en peso y principalmente preferible 0,1 a 0,3 % en peso respecto del peso total de los componentes a hasta c, de un reticulante (d') y/o de un extensor de cadena (d) seleccionados del grupo compuesto por: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolona, epóxido, peróxido, anhídrido de ácido carboxílico, un alcohol al menos trihídrico o un ácido carboxílico al menos polifuncional.

Como extensores de cadena d se consideran isocianatos polifuncionales y principalmente difuncionales, isocianuratos, oxazolona, anhídrido de ácido carboxílico o epóxidos.

5 Extensores de cadena así como alcoholes o derivados de ácido carboxílico con al menos tres grupos funcionales también pueden interpretarse como reticuladores d'. Compuestos particularmente preferidos tienen de tres a seis grupos funcionales. A manera de ejemplo pueden mencionarse: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritrol; polietertrioles y glicerina, ácido trimesínico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritrol y en particular glicerina. Por medio de los componentes d y d' pueden estructurarse poliésteres biodegradables con una viscosidad estructural. El comportamiento reológico del material fundido mejora; los poliésteres biodegradables 10 pueden someterse a tratamiento más fácilmente. Los compuestos d actúan como diluyentes por cizallamiento; es decir que a velocidades de corte más altas, se reduce la viscosidad.

15 Los poliésteres ii presentan por lo regular un peso molecular medio en número (Mn) en el intervalo de 5000 a 100000, principalmente en el intervalo de 10000 a 75000 g/mol, de preferencia en el intervalo de 15000 a 38000 g/mol, un peso molecular medio en peso (Mw) de 30000 a 300000, preferentemente 60000 a 200000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1 a 6, preferentemente 2 a 4. El índice de viscosidad se encuentra entre 50 y 450, preferentemente de 80 a 250 g/mL (medido en o-diclorobenceno/fenol (relación en peso de 50/50). El punto de fusión se encuentra en el intervalo de 85 a 150, preferiblemente en el intervalo de 95 a 140°C.

20 Los poliésteres mencionados pueden tener grupos hidroxilo y/o carboxilo en cualquier proporción. Los poliésteres parcialmente aromáticos mencionados también pueden estar modificados en sus grupos terminales. De este modo, por ejemplo, los grupos terminales OH pueden modificarse de modo ácido mediante reacción con ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico o anhídrido piromelítico. Se prefieren poliésteres con índices ácidos inferiores a 1,5 mg KOH/g.

25 Los poliésteres ii biodegradables pueden contener otros ingredientes conocidos por el experto en la materia pero que no son esenciales para la invención. A manera de ejemplo, los aditivos habituales en la industria de los plásticos, tales como estabilizantes; agentes de nucleación; agentes lubricantes y de separación tales como estearatos (principalmente, estearato de calcio); plastificantes tales como, por ejemplo, citratos (principalmente citrato de acetil-tributilo), ésteres de ácido glicérico tales como triacetilglicerina o derivados de etilenglicol, surfactantes tales como polisorbatos, palmitatos o lauratos tales como, por ejemplo, cera de abejas o ésteres de cera de abejas; agentes antiestáticos, absorbentes de radiación ultravioleta; estabilizantes de radiación ultravioleta; 30 agentes antiniebla o colorantes. Los aditivos se emplean en concentraciones de 0 a 5 % en peso, principalmente de 0,1 a 2 % en peso respecto de los poliésteres según la invención. Los plastificantes pueden estar contenidos en 0,1 a 10 % en peso en los poliésteres según la invención.

El componente iii) se describe a continuación con mayor detalle.

35 Por epóxidos se entiende principalmente un copolímero que contiene grupos epóxido, a base de estireno, acrilatos y/o metacrilatos. Las unidades que portan grupos epóxido son preferiblemente (met)acrilato de glicidilo. Han probado ser ventajosos los copolímeros con una proporción de metacrilato de glicidilo mayor a 20, de modo particularmente preferido mayor a 30 y en particular preferiblemente mayor a 50 % en peso del copolímero. El peso equivalente de epóxido (EEW) en estos polímeros es preferiblemente de 150 a 3000 y en particular preferiblemente de 200 a 500 g/equivalente. El peso molecular promedio (medio en peso) Mw de los polímeros es preferiblemente de 2000 a 25.000, en particular de 3000 a 8.000. El peso molecular medio (medio en número) Mn de los polímeros es preferiblemente de 400 a 6.000, en particular de 1000 a 4.000. La polidispersidad (Q) está en términos generales entre 1,5 y 5. Los copolímeros que tienen grupos epóxido del tipo mencionado antes son comercializados, por ejemplo, por BASF Resins B.V. bajo la marca Joncryl® ADR. Como agente extensor de cadena es particularmente adecuado Joncryl® ADR 4368.

45 Se entiende por componente iv en particular uno o varios de los siguientes aditivos: estabilizante, agente de nucleación, lubricantes y agentes de separación, surfactante, cera, antiestáticos, agentes antiniebla, colorantes, pigmentos, absorbentes de radiación ultravioleta, estabilizantes de radiación ultravioleta u otros aditivos para plásticos. En particular, como ya se mencionó, se prefiere el uso de 0,5 a 1 % en peso referido a los componentes i y ii de un agente de formación de núcleo. Se entiende por agente de nucleación en particular talco, creta, negro de humo, grafito, estearato de calcio o de zinc, poliácido D-láctico, N,N'-etilen-bis-12-hidroxiestearamida o ácido poliglicólico: como agente de nucleación se prefiere particularmente talco.

El propelente puede ser interpretado como otro componente v.

55 El polímero fundido que contiene agente propelente contiene por lo regular uno o más propelentes en distribución homogénea en una fracción en total de 1 a 7 % en peso preferiblemente 3 a 7 % en peso, respecto al polímero fundido que contiene el propelente. Como propelentes, son adecuados los propelentes físicos usados comúnmente en EPS, tales como hidrocarburos alifáticos con 2 a 7 átomos de carbono, alcoholes, cetonas, éteres, amidas, o

hidrocarburos halogenados. Preferiblemente se usan iso-butano, n-butano, n-pentano y en particular iso-pentano. Además, se prefieren mezclas de n-pentano y iso-pentano.

5 Las cantidades adicionadas de propelente son elegidas de modo que los granulados expandibles exhiben un poder de expansión α , definido como densidad aparente antes de la formación previa de espuma, de 500 a 800 y preferiblemente 580 a 750 kg/m³ y una densidad aparente después de la formación previa de espuma de máximo 125, preferiblemente 8 a 100 kg/m³.

En función del tipo y de la cantidad del material de relleno, al usar materiales de relleno pueden alcanzarse densidades aparentes en el intervalo de 590 a 1200 kg/m³.

10 Además, por ejemplo mediante mezclador o extrusor lateral, al polímero fundido pueden añadirse aditivos, formadores de núcleo, materiales de relleno, plastificantes, agentes ignífugos, colorantes y pigmentos solubles e insolubles, orgánicos y/u orgánicos, por ejemplo sustancias que absorben radiación IR, como negro de humo, grafito o polvo de aluminio conjuntamente o separados espacialmente. Por lo regular se añaden colorantes y pigmentos en cantidades en el intervalo de 0,01 a 10, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5 % en peso. Para la distribución homogénea y microdispersa de los pigmentos en el polímero puede ser conveniente principalmente en el caso de
15 pigmentos polares utilizar un auxiliar dispersante, por ejemplo organosilanos, polímeros que contienen grupos epoxi o polímeros injertados con anhídrido maleico. Plastificantes preferidos son aceites minerales, ftalatos, que pueden ser añadidos en cantidades de 0,05 a 10 % en peso, respecto del material polimerizado.

20 Para la producción de los granulados expandibles de acuerdo con la invención, el agente propelente se incorpora mezclando con el polímero fundido. El método incluye las etapas de A) generación del material fundido, B) mezcla C) transporte y D) producción del gránulo. Cada una de estas etapas puede ser ejecutada mediante los aparatos o combinaciones de aparatos conocidos en el tratamiento de plásticos. Para la incorporación mediante mezcla son adecuados los mezcladores estáticos o dinámicos, por ejemplo los extrusores. El polímero fundido puede ser generado directamente mediante fusión de granulados de polímero. Según la necesidad puede reducirse la temperatura del material fundido mediante un enfriador. Para la formación de los gránulos se consideran por ejemplo
25 la granulación bajo agua, con presión aplicada, granulación con cuchillos giratorios y enfriamiento mediante nebulización por atomización de líquidos atemperados. Por ejemplo, para la ejecución del método son adecuadas las siguientes disposiciones de aparatos:

i) Extrusor -mezclador estático -enfriador -granulador

ii) Extrusor - granulador

30 Además, la disposición puede tener un extrusor lateral para la incorporación de los aditivos, por ejemplo de materiales sólidos o aditivos térmicamente sensibles.

La mezcla de polímero fundido que contiene propelente se transporta a través de la placa de toberas por lo regular con una temperatura en el intervalo de 140 a 300°C, preferiblemente en el rango de 160 a 240°C.

35 La placa de toberas se calienta por lo menos a la temperatura del polímero fundido que tiene propelente. Preferiblemente la temperatura de la placa de toberas está en el intervalo de 20 a 100°C por encima de la temperatura del polímero fundido que tiene propelente. De esta manera se impiden las deposiciones de polímero en las toberas y se garantiza una granulación sin dificultades.

40 Para obtener tamaños de granulado adecuados al mercado, el diámetro (D) de las perforaciones de las toberas a la salida de las mismas debería encontrarse en el intervalo de 0,1 a 2 mm, de preferencia en el intervalo de 0,1 a 1,2 mm, de particular preferencia en el intervalo de 0,1 a 0,8 mm. Después de una ampliación de la cuerda, con esto también pueden ajustarse de manera dirigida tamaños de grano por debajo de 2 mm, principalmente en el intervalo de 0,2 a 1,4 mm.

45 La ampliación de la cuerda puede verse afectada mediante la geometría de las hogueras, aparte de la distribución de pesos moleculares. La placa de toberas tiene preferiblemente perforaciones con una relación L/D de por lo menos 2, en cuyo caso la longitud (L) designa el área de las toberas, cuyo diámetro corresponde al diámetro (D) máximo a la salida de la tobera. Preferiblemente la relación L/D está en el intervalo de 3 - 20.

En términos generales, el diámetro (E) de las perforaciones a la entrada de la tobera de la placa de toberas debería ser al menos el doble del tamaño del diámetro (D) a la salida de la tobera.

50 Una modalidad de la placa de toberas tiene perforaciones con entrada cónica y un ángulo de entrada α de menos de 180°, de preferencia en el intervalo de 30 a 120°. En otra modalidad, la placa de toberas posee perforaciones con salida cónica y un ángulo de salida β de menos de 90°, de preferencia en el intervalo de 15 a 45°. Con el fin de generar de manera dirigida distribuciones de tamaños de gránulo de los polímeros, la placa de toberas con

perforaciones puede equiparse con perforaciones de diferente diámetro (D) de salida. Las diversas modalidades de la geometría de toberas también pueden combinarse entre sí.

- 5 Por lo regular, los gránulos presentan un diámetro medio de 0,1 a 2 mm y 50 a 300 espacios huecos/mm² de área de corte transversal. Disminuyendo la temperatura durante la granulación bajo agua, la densidad aparente puede reducirse al intervalo de 580 a 750 kg/m³ y preferentemente 580 a 720kg/m³. Además, los gránulos expandibles, que contienen poli(ácido láctico), producidos de esta manera, presentan una estabilidad elevada durante el almacenamiento. Pueden transformarse en espumas sin problemas aún después de semanas.

La disminución de la densidad aparente y el aumento de la estabilidad durante el almacenamiento de los gránulos expandibles que contienen poli(ácido láctico) pueden lograrse:

- 10 a) fundiendo e incorporando en mezcla los componentes i) 50 a 99,9 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de poli(ácido láctico), ii) 0 a 49,9 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de uno o varios otros polímeros iii) 0,1 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de un diepóxido o poliepóxido y iv) 0,1 a 5 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de un agente de nucleación,

- 15 b) incorporando en mezcla al polímero fundido v) 1 a 7 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un propelente orgánico y iv) 0,01 a 5 % en peso de un co-propelente que se selecciona del grupo de nitrógeno, dióxido de carbono, argón, helio o mezclas de los mismos, opcionalmente por medio de un mezclador estático o dinámico a una temperatura de al menos 140°C,

- 20 c) descargando a través de una placa de toberas con perforaciones cuyo diámetro a la salida de la tobera es a lo sumo de 1,5 mm

y

d) granulando el material fundido que contiene propelente directamente después de la placa de toberas bajo el agua a una presión en el intervalo de 1 a 20 bar.

- 25 Usando copropelente vi) volátil, líquido/gaseoso, que forma espacios vacíos, en los granulados expandibles puede establecerse una estructura celular, con cuya ayuda puede mejorar el posterior procedimiento de producción de espuma y puede controlarse el tamaño de las celdas.

Como agentes de nucleación (formadores de núcleo) iv) y propelente v) son adecuados los productos previamente descritos.

- 30 El método para establecer esta morfología de espacio vacío también puede denominarse nucleación previa, en cuyo caso esencialmente se forman los espacios vacíos mediante el copropelente vi).

- 35 El copropelente vi) que forma espacios vacíos se diferencia del verdadero agente propelente v por su solubilidad en los polímeros. Para la producción se disuelven completamente primero el propelente v) y el copropelente vi) en los polímeros a una presión suficientemente alta. A continuación se reduce la presión, preferiblemente dentro de corto tiempo, y con ello se reduce la solubilidad del copropelente vi). De esta manera se establece una separación de fases en la matriz de polímeros y surge una estructura de nucleación previa. El verdadero agente propelente v) permanece disuelto predominantemente en los polímeros, debido a su elevada solubilidad y/o su baja velocidad de difusión. Simultáneamente a la reducción en la presión se realiza preferiblemente una disminución en la temperatura, para impedir una fuerte nucleación del sistema y disminuir una difusión del verdadero agente propelente v). Esto se logra gracias al copropelente vi) en conexión con condiciones óptimas para la formación de gránulo.

- 40 Preferiblemente el copropelente vi) escapa en al menos hasta el 80 % en peso dentro de 24 h, de las partículas termoplásticas expandibles durante un almacenamiento a 25°C, presión normal y humedad relativa de 50%. La solubilidad del copropelente vi) en las partículas termoplásticas expandibles está preferiblemente por debajo de 0,1 % en peso. En todos los casos la cantidad adicionada del copropelente vi) empleado en la nucleación previa debería superar la solubilidad máxima en las condiciones existentes de proceso. De allí que se emplean preferiblemente copropelentes vi) que exhiben una solubilidad baja pero suficiente en los polímeros. Éstos incluyen, en particular, gases como nitrógeno, dióxido de carbono, aire o gases nobles, de modo particularmente preferido nitrógeno, cuya solubilidad en muchos polímeros se reduce en caso de bajas temperaturas y presiones. Son concebibles también otros aditivos líquidos.

- 50 De modo particularmente preferido se emplean gases inertes como nitrógeno y dióxido de carbono. Ambos gases se distinguen además de sus propiedades físicas adecuadas, por bajos costes, buena disponibilidad, facilidad de manejo e inercia en condiciones de reacción, o bien por su comportamiento inerte. Por ejemplo, en presencia de

ambos gases casi en ningún caso tiene lugar una degradación del polímero. Puesto que los gases pueden ser obtenidos de la atmósfera en sí mismos, poseen además un comportamiento ambiental neutro.

5 Las cantidades empleadas del copropelente vi) deberían: (a) ser suficientemente bajas para disolverse en la impregnación del material fundido hasta la granulación a las temperaturas y presiones de fusión indicadas; (b) ser suficientemente alta para separarse del polímero y formar núcleos a la presión de agua a la presión de agua para la granulación y la temperatura de granulación. En una modalidad preferida al menos uno de los propelentes empleados es gaseoso a temperatura ambiente y presión normal. Particularmente se prefiere usar talco como agente de nucleación iv) en combinación con nitrógeno como co-propelente vi).

10 Para el transporte y el almacenamiento de los granulados expandibles, se utilizan, entre otros, fibras metálicas y octabinas. Al utilizar fibras debe prestarse atención al hecho de que opcionalmente puede crearse presión dentro del recipiente debido a la liberación del co-propelente vi). Por lo tanto, como producto para empacar han de utilizarse envases tales como octabinas o fibras que permiten una pérdida de presión por permeación del gas hacia fuera del recipiente. Particularmente se prefieren en este caso fibras que permiten una difusión del co-propelente vi) y minimizan o impiden una difusión del verdadero propelente v). Esto puede hacerse posible, por ejemplo, ajustando el material de sellamiento al propelente y al co-propelente vi). La permeabilidad del material de sellamiento para el co-propelente vi) es preferiblemente de al menos un factor 20 veces superior la permeabilidad del material de sellamiento para el propelente v).

20 Mediante la notificación previa, por ejemplo mediante adición de pequeñas cantidades de nitrógeno y dióxido de carbono, en el granulado expandible, que contiene propelente, puede establecerse una morfología celular. El tamaño medio de la celda en el centro de la partícula es mayor que en la periferia; la densidad en la periferia de la partícula es mayor. De esta manera se minimizan las pérdidas de propelente tanto como sea posible.

25 Mediante la nucleación previa puede lograrse una distribución claramente mejor del tamaño de celda y una reducción del tamaño de celda después de la formación previa de espuma. Además, la cantidad necesaria de agente propelente para lograr una densidad aparente mínima es más baja y mejora la estabilidad durante el almacenamiento del material. Pequeñas cantidades de nitrógeno o dióxido de carbono al adicionarse al material fundido pueden conducir a una clara reducción en los tiempos de formación previa de espuma, en el caso de un contenido constante de agente propelente, o bien para una disminución ostensible de las cantidades de propelente en caso de tiempos constantes de formación de espuma y densidades mínimas de espuma. Además, mediante la nucleación previa mejoran la homogeneidad del producto y la estabilidad de tratamiento.

30 Además es posible una nueva impregnación del granulado de polímero de acuerdo con la invención con propelentes ostensiblemente más rápida si se compara con los granulados con composición idéntica y estructura compacta, es decir no celular. Por un lado son menores los tiempos de difusión y por otro lado, en analogía a los sistemas impregnados directamente, se requieren menores cantidades de propelente para la formación de espuma.

35 Finalmente, mediante la nucleación previa puede disminuirse el contenido de propelente que se requiere para lograr una densidad determinada, y de esta manera se reducen los tiempos de remoción del molde en la producción del bloque o de la pieza moldeada. Con esto pueden reducirse los costes de tratamiento posterior y puede mejorar la calidad del producto.

40 El principio de nucleación previa puede ser usado tanto para la tecnología de suspensión como también para la tecnología de impregnación de material fundido y para la producción de partículas expandibles. Se prefiere la aplicación en el método de extrusión en fundido, en el cual la adición del co-propelente vi) es granulada por la formación de gránulos bajo agua apoyada con presión, después de la salida del material fundido cargado con propelente. Seleccionando los parámetros de granulación y del co-propelente vi) puede controlarse la microestructura del granulado, como se describió antes.

45 En el caso de mayores cantidades de co-propelente vi), por ejemplo en el rango de 1 a 10 % en peso, respecto del polímero fundido que contiene propelente, es posible una reducción de la temperatura del material fundido o de la viscosidad del material fundido y con ello un aumento ostensible del desempeño. De esta manera también es posible una incorporación más cuidadosa de aditivos termolábiles, por ejemplo de agentes ignífugos, al polímero fundido. Gracias a esto no se modifica la composición de las partículas termoplásticas expandibles, puesto que el co-propelente esencialmente escapa durante la extrusión en fundido. Para aprovechar este efecto se usa preferiblemente CO₂. Con N₂ los efectos sobre la viscosidad son menores. De allí que se usa predominantemente nitrógeno para el ajuste de la estructura celular deseada. La cámara llena con líquido para la formación de gránulos de las partículas termoplásticas de polímero expandibles, es operada preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 30 a 60°C.

55 Con el fin de mantener la descomposición térmica del poli(ácido láctico) tan baja como sea posible, también es conveniente mantener el suministro de energía mecánica y térmica en todas las etapas del procedimiento tan bajo como sea posible. Las tasas de cizallamiento en el canal del tornillo deben ser bajas en promedio; se mantienen preferiblemente tasas de cizallamiento por debajo de 250/segundo, preferiblemente por debajo de 100/segundo, y

temperaturas por debajo de 260 °C, así como tiempos breves de residencia en el intervalo de 2 a 10 minutos en las etapas c) y d). Los tiempos de residencia se encuentran, sin la etapa de enfriamiento, por lo regular en 1,5 a 4 minutos y cuando está prevista una etapa de enfriamiento por lo regular son de 5 a 10 minutos. El polímero fundido puede transportarse y descargarse por medio de bombas aplicación, por ejemplo bombas de engranajes.

- 5 Para mejorar la capacidad de procesamiento, los gránulos expansibles terminados pueden recubrirse con ésteres de glicerina, agentes antiestáticos o anti-adhesivos.

Los gránulos expandibles de la invención presentan una baja adhesividad frente a los gránulos que contienen plastificantes de bajo peso molecular y se distinguen por una pérdida baja de pentano durante el almacenamiento.

- 10 Los gránulos expandibles de la invención pueden espumarse previamente en una primera etapa por medio de aire caliente o vapor de agua para dar lugar a partículas de espuma con una densidad en el intervalo de 8 a 100 kg/m³ y en una segunda etapa pueden soldarse en un molde cerrado para dar lugar a piezas moldeadas de partículas.

- 15 De manera sorprendente, las perlas de espuma presentan una cristalinidad ostensiblemente superior en comparación con los granulados expandibles. La cristalinidad puede determinarse con ayuda del análisis térmico diferencial (DSC). Después de la preparación, los gránulos expandibles presentan por lo regular una fracción cristalina de sólo un pequeño porcentaje (es decir que son amorfos en su mayor parte), mientras que las perlas espumadas tienen una cristalinidad ostensiblemente superior de 8 a 40 % y de esta manera presentan una estabilidad dimensional térmica ostensiblemente superior. De manera sorprendente, al usar polímeros que contienen poli(ácido láctico) los cuales contienen 1 a 49,9 y preferentemente 1 a 29,9 % en peso de un poliéster alifático o parcialmente aromático (componente ii), este efecto es ostensiblemente más sobresaliente que en el caso de un polímero que contiene poli(ácido láctico) que no tiene el componente ii. El componente ii parece ejercer un efecto formador de núcleos en el polímero que contiene poli(ácido láctico). En el proceso de formación de espuma, de manera interesante se logra una alta cristalinidad de las perlas de espuma sin perjudicar el comportamiento de formación de espuma de los gránulos expandibles.
- 20

- 25 Los granulados preparados con el proceso según la invención presentan una biodegradabilidad a la vez que buenas propiedades durante la formación de espuma. En el contexto de la presente invención, la característica "biodegradable" para un material o una mezcla de materiales se cumple cuando este material, o esta mezcla de materiales, presenta un grado porcentual de descomposición biológica de al menos 90%, de conformidad con DIN EN 13432.

- 30 En términos generales, la biodegradabilidad conduce a que los gránulos y las espumas producidas a partir de las mismas se desintegren en un lapso de tiempo razonable y detectable. La descomposición puede efectuarse de modo enzimático, hidrolítico, por oxidación y/o por acción de radiación electromagnética, por ejemplo radiación ultravioleta y la mayoría de las veces, de manera preponderante, puede provocarse por la acción de microorganismos como bacterias, levaduras, hongos y algas. La biodegradabilidad puede cuantificarse, a manera de ejemplo, mezclando poliéster con compost y almacenando esto durante un tiempo determinado. Por ejemplo, durante el procedimiento de producción de compost, a través del compost madurado se hace fluir aire libre de CO₂, de acuerdo con DIN EN 13432. El compost se somete a un programa definido de temperatura. En este caso, la biodegradabilidad se define mediante la relación entre la liberación de CO₂ neto de la muestra (después de descontar la liberación de CO₂ por el compost sin muestra) y la liberación máxima de CO₂ de la muestra (calculada a partir del contenido de carbono de la muestra). Los gránulos biodegradables muestran por lo regular, ya después de algunos días del procedimiento de producción de compost, unos indicios claros de descomposición tales como crecimiento de hongos, formación de grietas y huecos.
- 35
- 40

Otros métodos para determinar la biodegradabilidad se describen, a manera de ejemplo en ASTM D 5338 y ASTM D 6400-4.

Ejemplos

- 45 Materiales utilizados:

Componente i:

i-1: poliéster alifático, polilactida Natureworks® 8051 D de la compañía NatureWorks.

Componente ii:

- 50 ii-1: para la producción del poliéster ii-1 se mezclaron 87,3 kg de tereftalato de dimetilo, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butandiol y 0,2 kg de glicerina, conjuntamente con 0,028 kg de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), en cuyo caso la relación molar entre el componente de alcohol y el componente de ácido fue de 1,30. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura de 180 °C y a esta temperatura se condujo la reacción durante 6 horas. A continuación la temperatura se elevó a 240 °C y el compuesto con dos grupos hidroxilo que se encontraba en

exceso se de estilo al vacío por un lapso de tiempo de 3 horas. A continuación se dosificaron lentamente 0,9 kg de diisocianato de hexametileno a 240 °C en el transcurso de 1 hora. El polímero ii-1 obtenido de esta manera presentó una temperatura de fusión de 119 °C y un peso molecular (Mn) de 23000 g/mol (corresponde a Ecoflex® FBX 7011, preparado por BASF SE).

5 ii-2: Para la preparación del poliéster ii-2 en un tanque de policondensación de 450 litros se mezclaron 14,89 kg de ácido sebácico, 165,18 kg de ácido succínico, 172,5 kg de 1,4-butandiol y 0,66 kg de glicerina, conjuntamente con 0,031 kg de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), en cuyo caso la relación molar entre los componentes de alcohol y el
10 componente de ácido fue de 1,30. La mezcla de reacción se calentó a una temperatura interna de 200 °C mientras se retiraba el agua mediante destilación, y a esta temperatura se mantuvo durante 1 hora. A continuación se elevó la temperatura a una temperatura interior de aproximadamente 250-260°C y simultáneamente se retiró por destilación el exceso de 1,4-butandiol mediante la aplicación de vacío (vacío final de aproximadamente 3-20 mbar). La policondensación fue interrumpida después de lograr la viscosidad final deseada enfriando a aproximadamente 180-200 °C y se alargó la cadena del pre-poliéster con 1,5 kg de diisocianato de hexametileno a 240°C 1 h y se convirtió en gránulos. El poliéster ii-2 obtenido de esta manera presentó un peso molecular (Mn) de 37000 g/mol.

15 Componente iii:

iii-1: Joncryl® ADR 4368 CS de la compañía BASF SE.

Componente iv:

iv-1: HP 325 Chinatalk Luzenac

Componente v:

20 v-1: Propelente: iso-pentano

v-2: Propelente: n-pentano

Componente vi:

vi-1: Co-propelente: nitrógeno (N₂)

vi-2: Co-propelente: dióxido de carbono (CO₂)

25 Las fracciones corresponden a % en peso y se refieren al 100 % en peso del polímero (componentes i a iii)

Ejemplo 1*

30 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) se incorporaron en mezcla en un extrusor (Leistritz 18 mm) a un material fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido se transportó con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (temperatura del agua 40 °C) con presión (12 bar) aplicada se produjeron gránulos compactos con una distribución estrecha de tamaños. El tamaño promedio de partículas fue de 1,4 mm. La densidad de los gránulos impregnados (perlas crudas) fue de 742 kg/m³.

35 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 32 kg/m³. Después de 16 semanas las perlas de granulado ya no producían espuma.

Ejemplo comparativo 2

40 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) a un material fundido de 99,6 partes de componente i-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua, con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

45 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 99 kg/m³.

Ejemplo comparativo 3

ES 2 581 309 T3

5 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano a un material fundido de 100 partes de componente i-1, y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. El material fundido fue entregado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 117 kg/m³.

Ejemplo	Comp. i-1 [Partes]	Comp. ii-1 [Partes]	Comp. iii-1 [Partes]	Comp. iv-1 [Partes]	Comp. v-1 [Partes]	Densidad mínima aparente [kg/m ³]
Ejemplo 1*	79,6	20	0,4	0,3	5,7	32
Ejemplo comp. 2	99,6		0,4	0,3	5,7	99
Ejemplo comp. 3	100			0,3	5,7	117

10 La mezcla del ejemplo 1* y del ejemplo comparativo 2 se diferencian de aquellas del ejemplo comparativo 3 por la adición en mezcla del componente iii.

Con el fin de evaluar el ejemplo 1* y el ejemplo comparativo 3 se midieron tanto el tiempo de formación de espuma como también las densidades de la pieza moldeada. Además, se valoró de manera cualitativa la capacidad correspondiente de soldarse que tienen las perlas en espuma para dar lugar a bloques de espuma.

Ejemplos	Densidad de pieza moldeada	Soldadura
Ejemplo 1*	42 kg/m ³	++
Ejemplo comp. 3	180 kg/m ³	--
Leyendas:		
++ muy bien		
+ bien		
- mal		
-- muy mal		

15 Los experimentos se realizaron de modo análogo al ejemplo 1, aunque en un extrusor Leistritz de 27 mm.

* No es objeto de esta solicitud

Ejemplo 4*

20 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un material fundido de 79,6 partes de componente i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de iii-1 y 0,3 partes de iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 10,0 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,8 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (9 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con una distribución estrecha de tamaño (tamaño promedio de partícula 1,4 mm).

25 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad mínima aparente de 54 kg/m³.

Ejemplo 5*

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de una mezcla 50/50 de componente v-1 y componente v-2 en un material fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de ii-1, 0,4 partes de iii-1 y 0,3 partes de iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 10,0 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,8 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (9 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con una distribución estrecha de tamaño (tamaño promedio de partícula 1,4 mm).

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad mínima aparente de 74 kg/m³.

Ejemplo 6*

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de n-pentano (componente v-2) en un material fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de ii-1, 0,4 partes iii-1 y 0,3 partes de iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 10,0 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,8 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (9 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con una distribución estrecha de tamaño (tamaño promedio de partícula 1,4 mm).

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad mínima aparente de 94 kg/m³.

Tabla:

Ejemplos	Componente i-1 [Partes]	Componente ii-1 [Partes]	Componente iii-1 [Partes]	Componente iv-1 [Partes]	Componente v [Partes]	Densidad mínima aparente [kg/m ³]
Ejemplo 4*	79,6	20	0,4	0,3	5,7 Comp. v-1	54
Ejemplo 5*	79,6	20	0,4	0,3	5,7 Comp. v-1 (50%) Comp. v-2 (50%)	74
Ejemplo 6*	79,6	20	0,4	0,3	5,7 Comp. v-2	94

Los ejemplos 4* a 6* presentan la misma concentración de propelente y componentes i a iv. De modo sorprendente, el ejemplo 4* muestra un mejor comportamiento de expansión frente a los ejemplos 5* y 6*, determinado por una menor densidad aparente mínima de las perlas transformadas en espuma. Esto representa una clara ventaja por el uso de iso-pentano como propelente frente al uso de n-pentano en este sistema.

* No son objeto de esta solicitud

Ejemplo 7

Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,5 partes de dióxido de carbono (vi-2) en un material fundido de 79,6 partes de componente i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (temperatura del agua 40°C) con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 664 kg/m³.

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 30 kg/m³. La densidad mínima aparente de las perlas de granulado en espuma después de 16 semanas todavía era de 41 kg/m³.

Ejemplo 8

5 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,1 partes de nitrógeno (vi-1) en un extrusor (Leistritz 18 mm) en un material fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (temperatura del agua 40°C) con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 650 kg/m³.

10 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 36 kg/m³. La densidad mínima aparente de las perlas de granulado en espuma después de 16 semanas todavía era de 38 kg/m³.

Ejemplo 9*

15 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un extrusor (Leistritz 18 mm) en un material fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (temperatura del agua 20 °C) con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 700 kg/m³.

20 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 52 kg/m³. La densidad mínima aparente de las perlas de granulado en espuma después de 16 semanas todavía era de 126 kg/m³.

Tabla:

Ejemplos	Comp. i-1 [Partes]	Comp. ii-1 [Partes]	Comp. iii-1 [Partes]	Comp. iv-1 [Partes]	Comp. v [Partes]	Comp. vi [Partes]	Densidad mínima aparente [kg/m ³]
Ejemplo 7	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1	0,5 vi-2	30
Ejemplo 8	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1	0,1 vi-1	36
Ejemplo 9*	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1		52
Ejemplo 10* 10°C	79,6	20	0,4	0,3	5,7 v-1		34
* no es objeto de esta solicitud							

25

Ejemplo 10*

30 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un extrusor (Leistritz 18 mm) en un material fundido de 79,6 partes de i-1, 20 partes de componente ii-1, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-1 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua (temperatura del agua 10°C) con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. La densidad de los granulados impregnados (perlas crudas) fue de 680 kg/m³.

35 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 34 kg/m³. La densidad mínima aparente de la espuma de perlas de granulado después de 16 semanas todavía era de 77 kg/m³.

Ejemplo 11*

40 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) en un extrusor (Leistritz 18 mm) en un material fundido de 69,6 partes de i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C - 220°C. Las cantidades indicadas en partes se refieren a la cantidad total de los componentes i-1, ii-2 y iii-1. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha

de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm. Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 43 kg/m³.

Ejemplo 12

5 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,05 partes de nitrógeno (vi-1) en un material fundido de 69,7 partes de componente i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,3 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

10 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 64 kg/m³.

Ejemplo 13

15 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,1 partes de nitrógeno (vi-1) en un material fundido de 69,7 partes de componente i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,3 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

20 Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 38 kg/m³.

Ejemplo 14

25 Se incorporaron mezclando 5,7 partes de iso-pentano (componente v-1) y 0,5 partes de dióxido de carbono (vi-2) en un material fundido de 69,7 partes de componente i-1, 30 partes de componente ii-2, 0,4 partes de componente iii-1 y 0,3 partes de componente iv-1 a una temperatura de fusión de 200°C -220°C. El material fundido fue transportado con un rendimiento de 3,5 kg/h a través de una placa de toberas con una perforación (diámetro de la tobera 0,65 mm). Con ayuda de una granulación bajo agua con presión (12 bar) aplicada se produjeron granulados compactos con distribución estrecha de tamaño. El tamaño promedio de partícula fue de 1,4 mm.

Mediante la acción de un flujo del vapor de agua se produjo la espuma de los granulados. Las perlas de granulado en espuma poseen una densidad de 39 kg/m³.

30 Tabla:

	Ejemplo 11*	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Componente i-1	69,6	69,7	69,7	69,6
Componente ii-2	30	30	30	30
Componente iii-1	0,4	0,3	0,3	0,4
Componente iv-1	0,3	0,3	0,3	0,3
Componente v-1	5,7	5,7	5,7	5,7
Componente vi-2	-	0,05	0,1	-
Componente vi-2	-	-	-	0,5
Densidad aparente de perlas crudas [kg/m ³]	765	661	648	720
Densidad mínima aparente de espuma [kg/m ³]	43	40	38	39
Densidad mínima aparente de espuma [kg/m ³] después de 6 semanas	No espumable	56	38	53

* no es objeto de esta solicitud

La ventajosa composición de polímero que contiene polímero PM' de poli(ácido láctico) permite mostrar por medio de la comparación de los ejemplos 1* y 14, que se diferencian esencialmente en el componente ii.

35 Las perlas crudas del ejemplo 1* y el ejemplo 14 fueron sometidas a producción de espuma y fueron soldadas para dar lugar a cuerpos de prueba con una densidad comparable de la pieza moldeada de 50 g/l. Los cuerpos de prueba del ejemplo 14 muestran una mejor estabilidad dimensional térmica, en forma de una estabilidad dimensional de menos de 1 %, frente a una estabilidad dimensional en el ejemplo 1* de más de 2%.

ES 2 581 309 T3

Además, el cuerpo de prueba del ejemplo 14 muestra una mejor estabilidad mecánica frente al cuerpo de prueba del ejemplo 1*, lo cual se hace notable en una mayor estabilidad a la presión y mayor trabajo de flexión.

	Ejemplo 1*		Ejemplo 14	
Densidad de pieza moldeada (g/L)	50		50	
Estabilidad dimensional a 90°C, 30% de humedad de aire	$\Delta\epsilon(l)$ en %	0,9	$\Delta\epsilon(l)$ en %	0,2
	$\Delta\epsilon(b)$ en %	0,2	$\Delta\epsilon(b)$ en %	0,2
	$\Delta\epsilon(d)$ en %	2,2	$\Delta\epsilon(d)$ en %	0,4
Trabajo de flexión (Kpa)	344		413	
Resistencia a presión (KPa)	141		176	

REIVINDICACIONES

1. Método para producir granulados expandibles que contienen poli(ácido láctico), el cual comprende las etapas de:
- 5 a) fundir e incorporar en mezcla los componentes i) 50 a 99,9 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de poli(ácido láctico), ii) 0 a 49,9 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de uno o de varios otros polímeros iii) 0,1 a 2 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iii, de un diepóxido o poliepóxido y iv) 0,1 a 5 % en peso, respecto del peso total de los componentes i y iii, de un agente de nucleación,
- 10 b) incorporar en mezcla v) 1 a 7 % en peso, respecto del peso total de los componentes i a iv, de un propelente orgánico y vi) 0,01 a 5 % en peso de un co-propelentes, que se selecciona del grupo de nitrógeno, dióxido de carbono, argón, helio o mezclas de los mismos, al polímero fundido por medio de un mezclador estático o dinámico a una temperatura de al menos 140 °C,
- 15 c) descargar a través de una placa de toberas con perforaciones, cuyo diámetro a la salida de la tobera es de máximo 1,5 mm, y
- d) granular el material fundido que contiene propelente directamente después de la placa de toberas a una presión en el intervalo de 1 a 20 bar.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la granulación bajo agua se realiza a 20 a 80 °C.
3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en calidad de componente i) en la etapa a) se emplea poli(ácido láctico) con una MVR según ISO 1133 [190°C/2,16 kg] de 5 a 8 ml/10 minutos.
- 20 4. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en calidad de componente i) en la etapa a) se emplea poli(ácido láctico) con una temperatura de inicio durante la cristalización en frío en el intervalo de 80°C a 125°C, medida con DSC a una tasa de calentamiento de 20K/min.
5. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque como propelente orgánico en la etapa b) se emplea iso-pentano.