

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 841**

51 Int. Cl.:

<b>C08J 9/18</b>	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)
C08J 9/232	(2006.01)
C08J 9/236	(2006.01)
B29C 44/34	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2014 PCT/EP2014/071595**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15052265**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2014 E 14783597 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 3055353**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de partículas elastoméricas termoplásticas expandidas**

30 Prioridad:

**11.10.2013 EP 13188373**

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

**11.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DÄSCHLEIN, CHRISTIAN;  
GUTMANN, PETER y  
AHLERS, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 645 841 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

Procedimiento para la preparación de partículas elastoméricas termoplásticas expandidas

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas, en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas están rodeadas por un medio gaseoso, el cual comprende un paso de impregnación, al menos un paso de expansión y opcionalmente un paso de fusión.
- 10 Pueden emplearse partículas expandidas hechas de elastómeros termoplásticos, principalmente de poliuretano termoplástico (TPU), debido a las propiedades elásticas y tribológicas en las más diversas aplicaciones. Las partículas expandidas, que también se designan como material granulado expandido, pueden emplearse, por ejemplo, para la fabricación de protectores de cuerpo tales como cascos, protectores de rodilla y de codos, aislantes de sonido y de vibraciones o embalajes, igualmente para la fabricación de colchonetas para gimnasia, suelas de zapatos, cambrillones, plantillas y para el espacio interno de automóviles para la fabricación, por ejemplo, de las piezas del volante, los lados de la puerta y el espacio para los pies. Las partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas se emplean preferiblemente en suelas de zapatos, cambrillones y plantillas en zapatos deportivos. En todos estos sectores, una alta elasticidad y una buena homogeneidad de las partículas expandidas son de importancia decisiva.
- 15 Los polímeros expandidos, también denominados espumas, y principalmente las partículas poliméricas expandidas, también llamadas espumas en forma de partículas, son conocidos y se describen con frecuencia en la bibliografía, por ejemplo en la "Enzyklopädie der technischen Chemie" de Ullmann, 4ª edición, volumen 20, página 416 y siguientes.
- 20 Por la publicación WO 2007/082838 se conoce un procedimiento para la preparación de poliuretano termoplástico expandido que contiene propelente. Allí, en un primer paso, es extrudido un poliuretano termoplástico para obtener un material granulado. En un segundo paso, el material granulado en suspensión acuosa es impregnado bajo presión con un agente propelente, o en un tercer paso es expandido. En otra forma de realización del procedimiento, el poliuretano termoplástico se funde junto con un propelente en un extrusor y la masa fundida es granulada sin un dispositivo que impide un espumado. Durante la preparación con el procedimiento de extrusión, en calidad de propelente se usan compuestos orgánicos volátiles.
- 25 La publicación EP 0664197 revela la preparación de elastómeros termoplásticos expandidos y para evitar propelentes orgánicos se emplea agua en calidad de agente propelente. Un procedimiento alternativo para la preparación de espumas de elastómeros termoplásticos usando dióxido de carbono y nitrógeno como agente propelente se conoce por la publicación WO 2004/018551, por ejemplo. Otro procedimiento para la preparación de elastómeros termoplásticos expandidos que, para la preparación de espuma, recurre al procedimiento descrito en la publicación
- 30 WO 2004/018551, también se revela en la publicación WO 2007/044123.
- 35 La publicación JP 11 080408 revela un procedimiento para la preparación de espumas a base de resinas termoplásticas, y los materiales son impregnados con agentes propelentes a presión elevada y temperatura elevada. Piezas moldeadas cortadas se impregnan primero y luego se expanden. La publicación JP 2003 261707 también revela un método para la preparación de espumas de resina. En este caso el material granulado se impregna, se funde, se moldea y se espuma. Para moldear se emplea un extrusor.
- La publicación WO 2005/105907 describe la preparación de espumas fluoropoliméricas de celdas cerradas, en cuyo caso las espumas se exponen a gases inertes a temperatura y presión elevadas y luego son expandidas disminuyendo la presión. Antes de la expansión se entrecruzan las resinas.
- 40 La publicación US 4,331,619 describe una composición de espuma que contiene un copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, un propelente y un agente de nucleación. Además, se describe un método en el cual, para impregnar, el polímero se calienta a temperaturas por encima de su temperatura de fusión y para la expansión se emplea un extrusor.
- 45 En la publicación WO 00/43193 se describe un procedimiento para la preparación de espuma polimérica microcelular a partir de un polímero amorfo, semicristalino o cristalino. En este caso se saturan con gas inerte los cuerpos moldeados a temperatura elevada. La publicación US 4,473,665 describe la preparación de espuma microcelular en la cual se emplean técnicas de extrusión y de moldeo por inyección.
- Por la publicación WO 02/12379 se conoce un procedimiento de preparación para espumas poliméricas entrecruzadas de celda cerradas, en el cual las piezas moldeadas que contienen una composición de mezcla con propelente y mediador de entrecruzamiento se expanden y se entrecruzan en un paso.
- 50 La publicación EP 2217644 revelan la preparación de espumas fluoropoliméricas, en la cual el material polimérico es mezclado con agentes propelentes y aditivos, moldeado y expandido. En este caso, el moldeo también puede lograrse mediante expansión en un molde. Primero se prepara una mezcla de resina fluoropolimérica y agente propelente, en cuyo caso el agente propelente se presenta en un estado no gaseoso o en un estado en el cual no se libera gases del agente propelente.

La publicación EP 1853655 describe espumas de poliamida y su procedimiento de preparación. La impregnación y/o expansión se realizan ostensiblemente por encima de la temperatura de fusión. Las piezas moldeadas pueden moldearse a partir del material expandido o directamente mediante expansión en un molde.

- 5 Según la publicación US 2009/0048356 se prefiere un polímero en forma de gránulos, se expone a gas que penetra en el polímero. Esto se realiza a una temperatura que se encuentra entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del polímero si éste es cristalino o semicristalino, o la cual se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea si el polímero es un polímero amorfo. A continuación el polímero se funde para preparar un artículo espumado. En este caso el polímero se funde completamente para lograr una masa fundida homogénea.
- 10 Sin embargo, ninguno de los documentos conocidos en el estado de la técnica revela un procedimiento en el cual se presenten elastómeros termoplásticos tales como elastómeros termoplásticos de poliéster, copoliamidas termoplásticas, poliuretanos termoplásticos y copolímeros de bloques de estireno, tanto en el paso de impregnación como también en el paso de expansión, en forma de partículas y en el cual éstos estén rodeados de un medio gaseoso.
- 15 La preparación de piezas moldeadas expandidas por medio de un procedimiento directo de impregnación, el cual se revela en los documentos del estado de la técnica y en cuyo caso se impregnan piezas moldeadas, tiene la desventaja de un moldeo inexacto y una expansión irregular de toda la pieza moldeada que debe expandirse, lo cual limita la complejidad de las piezas moldeadas. Además, las piezas moldeadas pueden deformarse durante la expansión de una manera no deseada.
- 20 En el caso de la preparación directa de partículas expandidas por medio de extrusión, puede presentarse el problema de que al expandir las partículas no se presenta una piel cerrada y las partículas expandidas se desmoronan de modo tal que no pueden prepararse partículas con baja densidad aparente. Además, la expansión de piezas moldeadas o de porciones del polímero que poseen una pequeña relación de la superficie al volumen con frecuencia se asocia con un tamaño de celda resultante irregular, el cual se debe a una distribución irregular de temperatura o a una distribución irregular de la concentración del propelente en la pieza moldeada. La expansión de partículas en el medio líquido es técnicamente complicada puesto que tiene que efectuarse una separación y un secado de las partículas.
- 25 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas, en el cual se generen partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas, de celdas cerradas, que posean una piel exterior cerrada, que tengan una baja densidad y una distribución homogénea de celdas, que no presenten las desventajas conocidas del estado de la técnica y sea posible la expansión de las partículas y la fabricación de piezas moldeadas en un paso procedimental y en un aparato.
- 30 Este objetivo se logra gracias a un procedimiento para la preparación de partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas, en cuyo caso las partículas elastoméricas las termoplásticas estén rodeadas de un medio gaseoso, el cual comprende
- a) un paso de impregnación
- 35 en el cual el medio gaseoso presenta una temperatura de impregnación  $T_a$ , la presión absoluta del medio gaseoso es mayor a la presión ambiental y en el cual un propelente se disuelve en las partículas elastoméricas, termoplásticas,
- b) un paso de expansión,
- en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas se exponen a una reducción de presión a una primera temperatura de expansión  $T_b$  y se expanden
- 40 y
- c) opcionalmente un paso de fusión,
- en el cual las partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas se funden entre sí a una temperatura de fusión  $T_c$  para obtener al menos una pieza moldeada y
- 45 en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas se componen de elastómero termoplástico amorfo o elastómero termoplástico parcialmente cristalino o mezclas de los mismos, la temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión  $T_c$  dependen del tipo del elastómero termoplástico
- y
- i. Si el elastómero termoplástico es amorfo, la temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son más altas que una primera temperatura límite  $T_{G-40}$ , en cuyo caso la primera

temperatura límite  $T_{G-40}$  se encuentra  $40^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_G$  según DIN EN ISO 11357-2:2013-09 de las partículas elastoméricas las termoplásticas no impregnadas,

- ii. Si el elastómero termoplástico es parcialmente cristalino, la temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son más altas que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  según DIN EN ISO 11357-2:2013-09 de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas y son más bajas que una segunda temperatura límite  $T_{S-5}$ , que se encuentra  $5^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de fusión  $T_S$  según DIN EN ISO 11357-3:2013-04 de las partículas elastoméricas termoplásticas impregnadas y en cuyo caso las partículas elastoméricas termoplásticas contienen elastómeros poliéstericos termoplásticos, copoliamidas termoplásticas o poliuretanos termoplásticos o mezclas de los mismos. Procedimientos similares se describen tanto en la publicación WO 96/06129 como también en la publicación JP 2013 159758. Desviándose del procedimiento según la invención, la enseñanza técnica de la publicación WO 96/06129 se refiere, no obstante, a polímeros cristalinos de olefina que por lo visto no presentan propiedades elastoméricas, mientras que la enseñanza técnica de la publicación JP 2013 159758 se refiere específicamente a una mezcla de poliestireno con 5 a 30% en masa de un elastómero a base de dienos conjugados.
- 15 Para obtener directamente piezas moldeadas con el procedimiento según la invención a partir de partículas elastoméricas termoplásticas expandidas fundidas, en una forma preferida de realización las partículas elastoméricas termoplásticas se colocan antes del paso de impregnación a) o antes del paso de expansión b) en moldes adecuados en el recipiente a presión.
- 20 En una forma preferida de realización del procedimiento, las partículas elastoméricas termoplásticas en el paso de expansión b) se expanden sólo parcialmente lo que significa que la presión a la primera temperatura de expansión  $T_b$  se ha disminuido a una presión que se encuentra más alto que la presión ambiental y que las partículas termoplásticas expandidas parcialmente presentan una densidad que es más grande que una densidad mínima la cual podría lograrse mediante reducción de la presión a la presión ambiental. En otro paso de expansión b2), las partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas preferiblemente se expanden luego de manera completa a una segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$ , en cuyo caso la presión a la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  se reduce hasta que se logra una densidad deseada de las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas. La densidad deseada se logra entonces de una manera particularmente preferida si la presión a la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  ha sido reducida a la presión ambiental. El paso de expansión b2) puede efectuarse en el mismo aparato o en otro distinto del paso de expansión b).
- 30 El procedimiento de la invención permite una preparación sencilla de partículas elastoméricas termoplásticas expandidas las cuales presentan una densidad reducida, celdas cerradas así como una distribución de celdas particularmente homogénea. Además, con el procedimiento según la invención es posible en una forma preferida de realización efectuar la impregnación, la expansión y opcionalmente también la fusión para obtener al menos una pieza moldeada es solamente un aparato. Otra ventaja del procedimiento según la invención consiste en que puede prescindirse del uso de propelente orgánico.
- 35 Las partículas elastoméricas termoplásticas se exponen en un recipiente a presión, por ejemplo un reactor autoclave, a temperatura elevada y a presión elevada, a propelente para que las partículas elastoméricas termoplásticas absorban el agente propelente. El paso de expansión b) se realiza preferiblemente en atmósfera inerte.
- 40 Las partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas, producidas se caracterizan por una elongación alta de rotura de más de 150%, medida según DIN EN ISO 527-2:2012-06, así como por una distribución homogénea de celdas, celdas cerradas y una piel exterior cerrada. Las partículas elastoméricas, termoplásticas expandidas presentan pesos de partícula entre 1 mg y 40 mg, preferiblemente entre 2 mg y 35 mg y de modo particularmente preferido entre 10 mg y 35 mg. El tamaño de las celdas de las partículas elastoméricas, termoplásticas, expandidas que se preparan según la invención es de menos de  $350\ \mu\text{m}$ , preferiblemente de menos de  $100\ \mu\text{m}$ . La elongación máxima de las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas se encuentra de preferencia en el intervalo de 2 mm a 15 mm, principalmente en el intervalo de 5 mm a 12 mm.
- 45 La presión requerida para el paso de impregnación a) y y el paso de expansión b) y opcionalmente para el paso de expansión b2) y la temperatura necesaria son independientes del elastómero termoplástico usado, de los materiales adyuvantes usados, de los propelentes usados y de las proporciones de mezclas de los componentes entre sí.
- 50 La presión del medio gaseoso en el paso de impregnación a) depende de la velocidad de disminución de la presión deseada y se encuentra entre 1 bar y 1000 bares, preferiblemente entre 50 bares y 700 bares, de modo principalmente preferido entre 200 bares y 600 bares. Si el paso de expansión b) y/o el paso de expansión b2) se realiza en un segundo aparato, entonces la presión en este caso en el segundo aparato se encuentra al inicio entre 1 bar y 200 bares, preferiblemente entre 5 bares y 35 bares y de modo principalmente preferido entre 5 bares y 25 bares.
- 55 La duración del paso de impregnación a) depende de varios factores, principalmente del material y del tamaño de las partículas, de la temperatura y de la presión en el recipiente a presión. El paso de impregnación a) dura preferiblemente hasta que las partículas elastoméricas termoplásticas se saturan con los propelentes. La saturación de las partículas

elastoméricas termoplásticas puede determinarse mediante un proceso repetitivo de pesaje, por ejemplo por medio de una balanza de suspensión magnética.

5 Para la impregnación pueden usarse todos los propelentes conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente son propelentes físicos tales como, por ejemplo, alcanos tales como butano, pentano, ciclopentano u octano, compuestos de carbonilo como acetona, alcoholes como etanol, hidrocarburos clorados o gases inertes como argón, nitrógeno o dióxido de carbono. Por propelentes físicos se entienden propelentes cuya estructura química permanece es modificada durante la operación de expansión, su estado de agregación puede cambiar durante la operación de expansión y se presenta en forma gaseosa para la expansión. En Thermoplastic Foam Processing Principles and Development, edited by Richard Gendron, CRC Press, 2005, se describen propelentes, por ejemplo. De manera particularmente preferida se emplean CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> o mezclas de ambos. Además también pueden usarse mezclas 10 propelentes con los propelentes inflamables mencionados.

15 El CO<sub>2</sub> empleado como propelente se emplea de manera particularmente preferida en forma de una mezcla con N<sub>2</sub>. En este caso es posible en primer lugar cualquier proporción de mezcla de CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>. Sin embargo, como propelente se emplea preferiblemente una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno que contiene 50% en peso a 100% en peso de dióxido de carbono y 0% en peso a 50% en peso de nitrógeno. En particular se prefiere que el propelente contenga solamente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o una mezcla de estos dos gases y ningún otro propelente.

20 Preferiblemente se emplea un propelente físico. El uso exclusivo de CO<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub> así como su combinación en calidad de propelente es particularmente ventajoso ya que estos no son inflamables de modo que durante la producción no pueden generarse atmósferas explosivas. De esta manera se hacen innecesarias las costosas precauciones de seguridad y se reduce mucho el potencial de peligro durante la producción. Asimismo es ventajoso que no se requiera un tiempo de almacenamiento de los productos para permitir la evaporación de sustancias inflamables volátiles.

25 El contenido de propelente ajustado se encuentra entre 0,1 % en peso y 20 % en peso, preferiblemente entre 0,5 % en peso y 15 % en peso, de modo particularmente preferible entre 2 % en peso y 10 % en peso. De esta manera, al controlar el procedimiento de manera correcta, pueden prepararse partículas expandidas con densidades aparentes entre 25 g/l y 450 g/l, preferiblemente 40 g/l y 200 g/l, en particular entre 70 g/l y 185 g/l o directamente piezas moldeadas con densidades entre 30 y 500 g/l, preferiblemente 50 g/l y 250 g/l, principalmente entre 75 g/l y 210 g/l mediante fusión en al menos un molde a partir de estas partículas expandidas.

30 Durante la expansión de las partículas elastoméricas termoplásticas, la presión y la temperatura son parámetros de procedimiento elegibles. Una pequeña velocidad de reducción de presión o una presión remanente más alta después de la reducción de presión contrarresta el efecto de expansión del propelente y frena la expansión de las partículas elastoméricas termoplásticas. Mientras más bajas se seleccionen las temperaturas en el procedimiento, más gruesa es una piel de la partícula que ofrece resistencia a la expansión. A una presión demasiado alta en relación con el propelente que va a usarse, o una temperatura demasiado baja, se dificulta una expansión de las partículas elastoméricas termoplásticas o se impide completamente, de modo tal que se generan partículas elastoméricas termoplásticas expandidas con una densidad aparente demasiado grande. En este caso, la presión y/o la temperatura 35 deben incrementarse en el paso de expansión b).

40 En el paso de expansión b) y opcionalmente en el paso de expansión b2) la temperatura se mantiene preferiblemente a la primera temperatura de expansión T<sub>b</sub> o a la segunda temperatura de expansión T<sub>b2</sub> hasta que se logre la expansión deseada. El progreso de la expansión puede controlarse por medio de la tasa de reducción de presión, la cual se encuentra entre 50 bares/s y 5000 bares/s, de manera preferible entre 100 bares/s y 1000 bares/s. En el contexto de la invención, una reducción de la presión con tasas de reducción de presión en estos intervalos mencionados también se designa como caída repentina de presión.

45 El tiempo de residencia en el recipiente a presión, es decir la duración del paso de impregnación a) y del paso de expansión b), y opcionalmente el paso de expansión b2) y del paso de fusión c), se encuentran entre 0,25 horas y 12 horas, preferiblemente entre 1 hora y 6 horas.

50 Las partículas elastoméricas termoplásticas se componen de elastómero termoplástico amorfo o de elastómero termoplástico semicristalino o de mezclas de los mismos. El intervalo de las temperaturas seleccionadas del medio gaseoso durante el paso de impregnación a) (temperatura de impregnación T<sub>a</sub>) y del paso de expansión b) (primera temperatura de expansión T<sub>b</sub>) y opcionalmente del paso de expansión b2) (segunda temperatura de expansión T<sub>b2</sub>) depende, en el caso de elastómeros termoplásticos amorfos, de la temperatura de transición vítrea T<sub>G</sub> y en el caso de los elastómeros termoplásticos semicristalinos de la temperatura de fusión T<sub>S</sub> del elastómero termoplástico no impregnado. Como temperatura de transición vítrea T<sub>G</sub> en el contexto de la invención se entiende la temperatura que se define según DIN EN ISO 11357-2:2013-09. Como temperatura de fusión de los elastómeros termoplásticos semicristalino en el contexto de la invención se designa la temperatura que se define según DIN EN ISO 11357-3:2013-04. Si las partículas elastoméricas termoplásticas se componen de elastómero termoplástico amorfo, la temperatura de impregnación T<sub>a</sub>, la primera temperatura de expansión T<sub>b</sub>, la segunda temperatura de expansión T<sub>b2</sub> y la temperatura de fusión T<sub>c</sub> son más altas que la primera temperatura límite T<sub>G-40</sub>, que se encuentra 40°C por debajo de la temperatura de transición vítrea T<sub>G</sub> de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas. Si las partículas 55

- elastoméricas termoplásticas se componen de elastómero termoplástico parcialmente cristalino, la temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$ , la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son más altas que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas y más bajas que la segunda temperatura límite  $T_{S-5}$ , que se encuentra 5°C por debajo de la temperatura de fusión  $T_S$  de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas. Si las partículas elastoméricas termoplásticas se componen de una mezcla de elastómero termoplástico amorfo y parcialmente cristalino y los elastómeros termoplásticos mezclados son inmiscibles de manera homogénea entre sí, la temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$ , la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son más altas que la primera temperatura límite  $T_{G-40}$  y preferiblemente más altas que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas y más bajas que la segunda temperatura límite  $T_{S-5}$ . Si las partículas elastoméricas termoplásticas se componen de una mezcla de elastómero termoplástico amorfo y parcialmente cristalino y los elastómeros termoplásticos mezclados no son miscibles de manera homogénea entre sí, entonces las temperaturas para la mezcla corresponden a las temperaturas para una fase de matriz de la mezcla heterogénea. La fase de matriz puede ser amorfa o parcialmente cristalina.
- 5 La temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$ , opcionalmente la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$ , y la temperatura de fusión  $T_c$  pueden ser iguales o diferenciarse entre sí. El paso de fusión c) puede efectuarse simultáneamente al paso de expansión b) u opcionalmente al paso de expansión b2). En este caso, la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión  $T_c$  u opcionalmente la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son iguales.
- 10 En otra forma de realización preferida, la temperatura de las partículas elastoméricas termoplásticas entre el paso de impregnación a) y el paso de expansión b) y opcionalmente entre el paso de expansión b) y el paso de expansión b2) se reduce a una temperatura  $T_p$  de manera tal que se generan partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas que pueden almacenarse o usarse también en forma parcialmente expandida.
- 15 En otra forma preferida de realización, el paso de impregnación a) y el primer paso de expansión b) se efectúan a la primera temperatura de expansión  $T_b$  en un primer aparato y el segundo paso de expansión b2) que le sigue a estos se efectúa a la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  en un segundo aparato. En este caso, después del primer paso de impregnación a) en el primer paso de expansión b) la presión se reduce a una presión que es más alta que la presión ambiental pero más baja que la presión que fue aplicada en el paso de impregnación a). De esta manera las partículas elastoméricas termoplásticas se expanden parcialmente. A continuación las partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas se enfrían a una temperatura  $T_p$ , que es más baja que la primera temperatura de expansión  $T_b$  y que es más baja que la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  y se encuentra por debajo de la primera temperatura límite  $T_{G-40}$ , con el fin de impedir otra expansión en el primer aparato. A continuación, las partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas se calientan en el segundo aparato, a presión elevada nuevamente, la cual es más alta que la temperatura ambiental, a la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  y se expande a la densidad deseada reduciendo nuevamente la presión. Si se logra la densidad deseada, entonces la expansión se designa "completa". Éste es el caso, por ejemplo, si a la temperatura  $T_b$  o a la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  la presión se reduce a la presión ambiental. El paso de expansión b2) también se realiza en el segundo aparato preferiblemente en una atmósfera de gas inerte. Por presión ambiental, en el contexto de la invención, se entiende una presión que se encuentra en el intervalo entre 0,9 y 1,09 bares, principalmente a 1,013 bares.
- 20 En otra forma preferida de realización, las partículas elastoméricas termoplásticas antes del paso de impregnación a) o antes del paso de expansión b) se colocan en un molde perforado, con un contorno cercano a la pieza moldeada deseada, de manera tal que las partículas elastoméricas termoplásticas en el primer aparato, el segundo u otro puedan tratarse para obtener al menos una pieza moldeada acabada. La cantidad de partículas elastoméricas termoplásticas en el al menos un molde se calcula preferiblemente en este caso de tal manera que las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas llenen completamente al menos un molde después de la expansión. Mediante la cantidad usada de partículas elastoméricas termoplásticas puede influirse en la densidad del al menos una pieza moldeada. En este caso, una cantidad mayor de partículas elastoméricas termoplásticas en el molde conduce a una densidad más alta de la pieza moldeada producida.
- 25 Si las partículas no se funden directamente en el primero o el segundo aparato, las partículas expandidas, preparada según la invención pueden fundirse o pegarse a continuación por medio de procedimientos conocidos por el experto en la materia para obtener piezas moldeadas o usarse de otras maneras conocidas por el experto en la materia.
- 30 En otra forma de realización, las partículas elastoméricas termoplásticas antes del paso de impregnación a) son parcialmente reticuladas mediante métodos conocidos en la bibliografía en cuyo caso por reticulaciones se entienden ramificaciones de las cadenas largas y se reticulan parcialmente solamente en la medida que se mantengan las propiedades termoplásticas. Esto puede ser ventajoso para la preparación principalmente de partículas elastoméricas termoplásticas expandidas que contienen esencialmente elastómeros termoplásticos parcialmente cristalinos. La reticulación puede lograrse, por ejemplo, empleando agentes de reticulación, por ejemplo cianuratos de trialilo o compuestos O-O-lábiles, o empleando electrones o rayos gamma. Si se emplean rayos gamma, las dosis de radiación típicas para reticular se encuentran en el intervalo de 5 kGy a 200 kGy, preferiblemente de 25 kGy a 100 kGy. La reticulación se logra preferiblemente sin el empleo de reactivos de reticulación.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

Con el procedimiento según la invención pueden prepararse partículas elastoméricas termoplásticas expandidas y piezas moldeadas a partir de partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, y los elastómeros termoplásticos contienen elastómeros poliéstericos termoplásticos tales como poliéteres-ésteres y poliésteres-ésteres, copoliamidas termoplásticas tales como copoliamidas de poliéter o poliuretanos termoplásticos o mezclas de los mismos.

5 Además, también pueden emplearse mezclas de los sistemas aquí mencionados.

La preparación de las partículas elastoméricas termoplásticas empleadas se efectúa preferiblemente por extrusión.

10 El punto de fusión de los elastómeros termoplásticos empleados preferiblemente se encuentra de preferencia por debajo de 300 °C, preferiblemente en máximo 250 °C y principalmente en máximo 220 °C. El alargamiento a ruptura de elastómeros termoplásticos empleados preferiblemente es superior a 100%, medido según DIN EN ISO 527-2:2012-06, preferiblemente mayor a 150 % y de modo particularmente preferido mayor a 200%.

Los elastómeros termoplásticos empleados preferiblemente pueden ser parcialmente cristalinos o amorfos.

15 Además, las partículas expandidas, preparadas con el procedimiento según la invención, pueden contener aditivos tales como colorantes, pigmentos, materiales de carga, agentes ignífugos, sinergistas para agentes ignífugos, antiestáticos, estabilizantes, sustancias tensioactivas, plastificantes y agentes opacificantes de IR, en cantidades efectivas. La participación de los aditivos en la masa total de las partículas termoplásticas se encuentra de preferencia en 0 a 80 % en peso.

20 Para la reducción de la contribución de radiación a la conductividad térmica, las partículas elastoméricas termoplásticas contienen opacificantes de IR tales como óxidos de metales, óxidos de no metales, polvos de metal, por ejemplo polvo de aluminio, carbono, por ejemplo negro de humo, grafito, diamante o colorantes orgánicos y pigmentos de colorantes, lo cual es particularmente ventajoso para aplicaciones altas temperaturas. Particularmente se prefieren negro de humo, dióxido de titanio, óxido de hierro o dióxido de zirconio. Los materiales mencionados previamente pueden usarse tanto cada uno por sí solo como también en combinación, es decir en forma de una mezcla de varios materiales. Si se emplean materiales de carga, entonces estos pueden ser inorgánicos y/u orgánicos.

25 Otros aditivos y adyuvantes pueden tomarse de obras estándar tales como, por ejemplo, el ya mencionado previamente *Kunststoffhandbuch* [Manual de plásticos] de Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, volumen 7 "Poliuretanos", editorial Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 1993.

30 Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de tris-(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris-(2,3-dibrompropilo) y difosfato de tetrakis-(2-cloroetil)etileno. Aparte de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados, también pueden usarse agentes ignífugos inorgánicos con fósforo rojo, óxidos hidratados de aluminio, trióxido de antimonio, trióxido de arsénico, polifosfatos de amonio y sulfato de calcio o derivados de ácido cianúrico, por ejemplo melamina o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, por ejemplo fosfato de amonio y melamina así como opcionalmente almidón y/o grafito expandible para conferir propiedad ignífuga a los poliuretanos expandidos preparados. En términos generales ha demostrado ser conveniente emplear 0 a 50 % en peso, de preferencia 5 a 25 % en peso de los agentes ignífugos o mezclas ignífugas respecto del peso total de las partículas termoplásticas que contienen propelente.

Durante la expansión, mediante el uso de un agente de nucleación pueden formarse las celdas de manera dirigida y se genera una partícula expandida uniforme. Mediante el uso del agente de nucleación puede generarse principalmente una estructura uniforme de la celda. Como agentes de nucleación se emplean preferiblemente polvos con un tamaño de grano medio en el intervalo de 0,01 µm a 100 µm.

40 Como agentes de nucleación son adecuados principalmente talco, negro de humo, grafito y pigmentos cada uno individualmente o también en mezclas cualesquiera. Como agentes de nucleación particularmente se prefiere talco. La participación de agentes de nucleación respecto de la masa total de las partículas termoplásticas o de la masa fundida del polímero se encuentra preferiblemente en 0 % en peso a 4 % en peso, principalmente en 0,1 % en peso a 2 % en peso.

45 Si se usa un poliuretano termoplástico, entonces el poliuretano termoplástico puede ser cualquier poliuretano termoplástico conocido por el experto en la materia. Poliuretanos termoplásticos y procedimientos para su preparación se han descrito ya con frecuencia, por ejemplo en el *Kunststoffhandbuch* de Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, volumen 7, "Poliuretanos", editorial Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 1993.

50 El poliuretano termoplástico se prepara preferiblemente mediante conversión de una mezcla de isocianatos con compuestos que son reactivos frente a los isocianatos, preferiblemente con un peso molecular de 0,5 kg/mol a 10 kg/mol y opcionalmente agentes extensores de cadena, preferiblemente con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol. En otra forma preferida de realización, para la preparación del poliuretano termoplástico a la mezcla se adiciona además al menos un regulador de cadena, un catalizador y opcionalmente al menos un agente de carga, un adyuvante y/o un aditivo.

Para la preparación de poliuretano termoplástico en cada caso se necesita una mezcla de isocianatos y de compuestos que son reactivos frente a los isocianatos. La otra adición de los agentes extensores de cadena, reguladores de cadena, catalizadores y agentes de carga, adyuvantes y/o aditivos es opcional y puede efectuarse individualmente o en todas las variaciones posibles.

- 5 En formas preferidas de realización, como isocianatos orgánicos se emplean isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, ariloalifáticos y/o aromáticos. Particularmente se usan diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Ejemplos de diisocianatos preferidos son diisocianato de metileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de heptametileno, diisocianato de octametileno; diisocianato-1,5 de 2-metilpentametileno; diisocianato-1,4 de 2-etilbutileno; diisocianato-1,5 de pentametileno; diisocianato-1,4 de butileno; 10 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano; 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; diisocianato de 1,4-ciclohexano; diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexano, diisocianato de 2,2'-dicrohexilmetano, diisocianato de 2,4'-dicrohexilmetano, diisocianato de 4,4'-dicrohexilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano; diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano; diisocianato de 1,5-naftileno; diisocianato de 2,4-tolueno; diisocianato de 2,6-tolueno; diisocianato de difenilmetano; diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo; diisocianato de 1,2-difeniletano y diisocianato de fenileno. 15

- Además del isocianato, la composición termoplástica de moldeo se compone de un compuesto con al menos dos grupos que contienen hidrógeno, que son reactivos con los grupos isocianato. En este caso, el grupo que contiene hidrógeno y que es reactivo con el grupo isocianato es preferiblemente un grupo hidroxilo. Particularmente se prefiere el compuesto con al menos dos grupos que contienen hidrógeno, que son reactivos con grupos isocianato, que se seleccionan de polieterol, poliesterol y policarbonatodiol. En este caso, los poliesteroles, poliéteroles y/o policarbonatodiolos se resumen habitualmente bajo el término "polioles". 20

- Para la preparación del poliuretano termoplástico preferiblemente se emplea poliéteralcohol. En este caso se usa poliéterdiol de manera particularmente preferida. Un poliéter-dioli particularmente preferido es politetrahidrofurano. Se usan preferiblemente los poliéter-alcoholes, por ejemplo el politetrahidrofurano, con un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol. Los poliéter-alcoholes se emplean individualmente o también como una mezcla de diferentes poliéter-alcoholes 25

- En una forma alternativa de realización, para la preparación del poliuretano termoplástico se usa un poliéster-alcohol. En una forma preferida de realización para esto se usa poliésterdiol. Un poliésterdiol preferido se prepara de ácido adipico y butan-1,4-diol. Formas preferidas de realización de los poliéster-alcoholes presentan un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol. 30

- En otras formas preferidas de realización, los polioles empleados para la preparación del poliuretano termoplástico tienen pesos moleculares de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol, más preferiblemente de 0,6 kg/mol a 6 kg/mol y principalmente de 0,8 kg/mol a 4 kg/mol. En otras formas preferidas de realización, los polioles presentan una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, más preferiblemente de 1,9 a 2,2 y principalmente de 2. En una forma particularmente preferida de realización el polioli es un poliéster-alcohol, preferiblemente sintetizado de politetrahidrofurano, y tiene en una forma más preferida de realización un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol. 35

- Si se emplean extensores de cadena para la preparación del poliuretano termoplástico, entonces estos son preferiblemente compuestos alifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos que en otras formas preferidas de realización tienen un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol. Los extensores de cadena son, por ejemplo, compuestos que tienen dos grupos funcionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el residuo de alquileo, principalmente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenoglicoles que tienen 3 a 8 átomos de carbono y oligo- y/o propilenglicoles correspondientes. En otras formas de realización para la preparación del poliuretano termoplástico se emplean mezclas de los extensores de cadena. 40 45

- Si se emplean reguladores de cadena, entonces estos presentan habitualmente un peso molecular de 0,03 kg/mol a 0,5 kg/mol. Reguladores de cadena son compuestos que en comparación con los isocianatos presentan solamente un grupo funcional. Ejemplos de reguladores de cadena son alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales, preferiblemente metilamina y/o polioles monofuncionales. Mediante los reguladores de cadena puede ajustarse de manera dirigida el comportamiento de flujo de las mezclas de los componentes individuales. En formas preferidas de realización, los reguladores de cadena se usan en una cantidad de 0 partes en peso a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 partes en peso a 1 parte en peso, respecto de 100 partes en peso del compuesto que tiene al menos dos grupos que contienen hidrógeno, que son reactivos con grupos isocianato. Se emplean reguladores de cadena como complemento a los extensores de cadena o en lugar de estos. 50

- En otras formas de realización, para la preparación del poliuretano termoplástico se usa al menos un catalizador el cual acelera principalmente la reacción entre los grupos isocianato de los diisocianatos y los compuestos reactivos frente a los isocianatos, preferiblemente grupos hidroxilo, el compuesto con al menos dos grupos que contienen hidrógeno, reactivos con grupos isocianato, el regulador de cadena y el espesor de cadena. En formas preferidas de 55



realización, el catalizador se selecciona del grupo de las aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y sustancias similares. En otras formas preferidas de realización, el al menos un catalizador se selecciona del grupo de los compuestos orgánicos-metálicos y se mencionan a modo de ejemplo los titanatos, un compuesto de hierro, por ejemplo acetilacetato de hierro (III), un compuesto de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o una sal de dialquilo de estaño de un ácido carboxílico alifático como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares.

En formas propias de realización, se emplean individualmente los catalizadores; en otras formas de realización se usan mezclas de catalizadores. En una forma preferida de realización, como catalizador se emplea una mezcla de catalizadores en cantidades de 0,0001 % en peso a 0,1 % en peso, respecto del compuesto con al menos dos grupos que contienen hidrógeno, que son reactivos con grupos isocianato, preferiblemente el compuesto de polihidroxilo.

Además de catalizadores, pero también sin el uso de catalizadores, a los isocianatos y a compuesto que tiene al menos dos grupos que contienen hidrógeno, reactivos con los grupos isocianato, para la preparación del poliuretano termoplástico también pueden agregarse protectores de hidrólisis como, por ejemplo, polímeros y carbodiimidas de bajo peso molecular.

En otra forma de realización, el poliuretano termoplástico puede contener un compuesto de fósforo. En una forma preferida de realización, como compuestos de fósforo se usan compuestos orgánicos de fósforo del fósforo trivalente, por ejemplo fosfitos y fosfonitos. Ejemplos de compuestos adecuados de fósforo son fosfitos de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris-(nonilfenilo), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris-(2,4-diter-butilfenilo), difosfito de diisodocilpentaeritritol, difosfito de di-(2,4-di-ter-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetrakis-(2,4-diter-butilfenil)-4,4'-difenilileno, fosfito de triisodocilo, fosfito de diisodocilfenilo y fosfito de difenilisodocilo o mezclas de los mismos.

Formas particularmente preferidas de realización contienen compuestos de fósforo que son difíciles de hidrolizar puesto que la hidrólisis de un compuesto de fósforo en un ácido correspondiente puede conducir a daño del poliuretano, principalmente del poliésteruretano. Por consiguiente, para los poliésteruretanos son adecuados principalmente compuestos de fósforo que son particularmente difíciles de hidrolizar. Formas preferidas de realización de compuestos de fósforo difícilmente hidrolizables son fosfitos de dipolipropilenglicolfenilo, fosfito de diisodocilo, fosfito de trifenilmonodocilo, fosfito de triisononilo, fosfito de tris-(2,4-di-ter-butilfenilo), difosfonito de tetrakis-(2,4-di-ter-butilfenil)-4,4'-difenilileno y difosfonito de di-(2,4-di-ter-butilfenil)-pentaeritritol o mezclas de los mismos.

Para ajustar la dureza Shore de los poliuretanos termoplásticos, los compuestos con al menos dos grupos que contienen hidrógeno, que son reactivos con grupos isocianato, y los extensores de cadena pueden variar en proporciones molares relativamente amplias. En formas preferidas de realización, la proporción molar de los compuestos que tienen al menos dos grupos que contienen hidrógeno, reactivos con los grupos isocianato, al total de los extensores de cadena empleados es de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:8, más preferiblemente de 1:1 a 1:4, en cuyo caso la dureza del poliuretano termoplástico se incrementa con el contenido creciente de extensores de cadena. De esta manera, las durezas Shore pueden ajustarse desde A44 a D80. Particularmente se prefieren durezas Shore desde A44 a A99, principalmente de A44 a A96. Las durezas Shore se determinan según la DIN 53505:1987-06.

En otras formas preferidas de realización, la reacción para obtener poliuretano termoplástico se efectúa con índices habituales. El índice se define mediante la proporción del total de grupos isocianato empleados en la reacción del diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifáticos a los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los hidrógenos activos del compuesto que tiene al menos dos grupos que contienen hidrógeno, reactivos con los grupos isocianato. En el caso de un índice de 100, por un grupo isocianato del diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifático corresponde un átomo de hidrógeno activo, es decir una función del compuesto con al menos dos grupos que contienen hidrógeno, reactivos con los grupos isocianato, que es reactiva frente a los isocianatos, y un extensor de cadena. En el caso de índices por encima de 100, en se presentan más grupos isocianato que grupos reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo grupos hidroxilo.

En formas particularmente preferidas, la reacción para obtener poliuretano termoplástico se efectúa con un índice entre 60 y 120, más preferiblemente con un índice entre 80 y 110.

Si se usan poliéter-ésteres y/o poliéster-ésteres termoplásticos, entonces estos pueden prepararse según cualquier procedimiento corriente, conocido en la bibliografía, mediante transesterificación o esterificación de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos con 4 a 20 átomos de C o sus ésteres con dioles y polioles alifáticos y/o aromáticos (cf. por ejemplo "Polymer Chemistry", Interscience Publ., Nueva York, 1961, páginas 111-127; Kunststoffhandbuch, volumen VIII, editorial C. Hanser Verlag, Múnich 1973 y Journal of Polymer Science, Parte A1, 4, páginas 1851-1859 (1966)).

Ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son, entre otros, por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico y tereftálico o sus ésteres. Ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados son, entre otros, por ejemplo ácido ciclohexano-1,4-

dicarboxílico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido decanodicarboxílico como ácidos dicarboxílicos saturados, así como ácido maleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido itacónico, ácido tetrahidroftálico y ácido tetrahidrotereftálico como ácidos dicarboxílicos insaturados.

Como componente diol son adecuados, por ejemplo:

- 5 - dioles de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ , en la cual  $n = 2$  a 20, tales como etilenglicol, propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) o hexandiol-(1,6),
- poliéteroles de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ , en los cuales  $n$  es igual o no igual,  $m$  y  $n$  o  $m = 2$  a 20,
- dioles y poliéteroles insaturados como por ejemplo butendiol-(1,4),
- dioles y poliéteroles que contienen unidades aromáticas

- 10 - poliésteroles.

Además de los ácidos carboxílicos mencionados o sus ésteres, así como los alcoholes mencionados, todos los otros representantes corrientes de estas clases de compuestos se usan para la preparación de los poliéter-ésteres y poliéster-ésteres empleados preferiblemente.

- 15 Habitualmente, a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos y dioles de cadena corta se forman fases sólidas, mientras que las fases blandas se forman a partir de poliésteres alifáticos, difuncionales, preformados, con un peso molecular entre 500 g/mol y 3000 g/mol.

- 20 Las poliéter-amidas termoplásticas pueden obtenerse según procedimientos corrientes, conocidos en la bibliografía, mediante reacción diaminas y ácidos carboxílicos o sus ésteres u otros derivados. En este caso las aminas y/o los ácidos carboxílicos contienen además unidades de éter del tipo R-O-R, en cuyo caso R es un residuo orgánico, alifático y/o aromático. En términos generales se emplean monómeros de las siguientes clases de compuestos:

- $\text{HOOC}-\text{R}'-\text{NH}_2$ , en la cual  $\text{R}'$  puede ser aromático y alifático y preferiblemente comprende unidades de éter del tipo R-O-R, en cuyo caso R es un residuo orgánico alifático y/o aromático,
- 25 - ácidos dicarboxílicos aromáticos, entre otros, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico y tereftálico o sus ésteres así como ácidos dicarboxílicos aromáticos que contienen unidades de éter del tipo R-O-R, donde R es un residuo orgánico alifático y/o aromático,

- ácidos dicarboxílicos alifáticos, entre otros, por ejemplo, ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácido decanodicarboxílico como ácidos dicarboxílicos saturados, así como ácido maleico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido itacónico, ácido tetrahidroftálico y ácido tetrahidrotereftálico, como ácidos dicarboxílicos insaturados así como alifáticos que contienen unidades de éter del tipo-R, donde R es un residuo orgánico, alifático y/o aromático,
- 30

- diaminas de la fórmula general  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}''-\text{NH}_2$ , en las cuales  $\text{R}''$  puede ser aromático y alifático, que contiene preferiblemente unidades de éter del tipo R-O-R, donde R es un residuo orgánico alifático y/o aromático;

- lactamas, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactama, pirrolidona o laurolactama,

- aminoácidos.

- 35 Además de los ácidos carboxílicos mencionados y sus ésteres, así como de las aminas, lactamas y aminoácidos mencionados, pueden usarse todos los otros representantes corrientes de estas clases de compuestos para la preparación de una poliéteramina preferiblemente empleada. Además, se conocen productos mixtos de politetrahidrofurano y bloques estructurales de amida.

- 40 Las poliéteramidas, los poliéter-ésteres y poliésteres-ésteres se seleccionan preferiblemente de tal manera que se logren durezas Shore de A44 a D80. Particularmente se prefieren durezas Shore de A40 a A99, principalmente de A44 a A96. Las durezas Shore se determinan según la DIN 53505:1987-06.

- 45 En el caso de poliéter-amidas preferiblemente se emplean productos del tipo Pebax® de la compañía Arkema (por ejemplo Pebax® 2533 o Pebax® 3533) o del tipo Vestamid® de la compañía Evonik (por ejemplo Vestamid® E40S3). En el caso de poliéster-ésteres preferiblemente se emplean productos del tipo Pelprene® de la compañía Tojoko (por ejemplo Pelprene® S1001 o Pelprene® P70B). En el caso de poliéter-ésteres preferiblemente se emplean productos del tipo Elastotec® de la compañía BASF (por ejemplo Elastotec® A 4512), del tipo Arnitel® de la compañía DSM (por ejemplo Arnitel® PL380 o Arnitel® EB463), del tipo Hytel® de la compañía DuPont (por ejemplo Hytel® 3078), del

tipo Riteflex® de la compañía Ticona (por ejemplo Riteflex® 430 o Riteflex® 635) o del tipo Ecdel® de la compañía Eastman Chemical (por ejemplo Ecdel® Elastomer 9965 o Ecdel® Elastomer 9965).

### Ejemplos

La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.

#### 5 Ejemplo 1

Como elastómero termoplástico (TPE) se usa un poliuretano termoplástico a base de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), poli-tetrahidrofurano (poli-THF) y 1,4-butandiol con un alargamiento a ruptura de más de 600% y una dureza Shore de 80 A, que puede obtenerse por ejemplo como Elastollan® 1180A10 de BASF Polyurethans.

10 100 g de partículas elastoméricas termoplásticas son impregnados como material granulado crudo en un reactor autoclave a una presión de 350 bar durante 3,5 h con N<sub>2</sub> a una temperatura de 130 °C. A continuación se reduce la temperatura a la temperatura ambiente y se enfría el reactor autoclave.

Después de enfriar a temperatura ambiente (20°C) las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas preparadas de esta manera presentan una densidad aparente de 112 g/l.

#### Ejemplo 2

15 Como TPE se usa un poliuretano termoplástico a base de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), poli-tetrahidrofurano (poli-THF) y 1,4-butandiol con un alargamiento a ruptura de más de 600 % y una dureza Shore de 80 A, que puede obtenerse, por ejemplo, como Elastollan® 1180A10 de la BASF Polyurethans.

20 100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 350 bares durante 3,5 h a una temperatura de 130°C con una mezcla propelente que contiene exclusivamente N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en una proporción de cantidades de sustancia de 1:1. A continuación el reactor se refrigera a 60°C y después de alcanzar la temperatura, la presión se reduce a la temperatura ambiente. A continuación se retiran las partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas y se transfieren a un segundo reactor. En el segundo reactor, estas se calientan nuevamente a 130°C, esta vez a una presión de 20 bares, y en presencia de N<sub>2</sub> antes de una caída repentina de presión a la presión ambiente las partículas se expanden para obtener partículas elastoméricas termoplásticas homogéneamente expandidas. Después de enfriar a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas preparadas de esta manera presentan una densidad aparente de 125 g/l.

#### Ejemplo 3

30 Como TPE se usa un poliuretano termoplástico a base de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), poli-tetrahidrofurano (poli-THF) y 1,4-butandiol con un alargamiento a ruptura de más de 800 % y una dureza Shore de 70 A, que puede obtenerse, por ejemplo, como Elastollan® 1170A10 de la BASF Polyurethans.

35 100 g de material granulado crudo se impregnan en un reactor autoclave a una presión de 300 bar durante 3,5 h a una temperatura de 115 °C con N<sub>2</sub>. A continuación, el reactor se refrigera a 55 °C y después de alcanzar la temperatura la presión se reduce a temperatura ambiente. A continuación, las partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas se retiran y se transfieren a un segundo reactor. Estas se calientan nuevamente en el segundo reactor a 115 °C, esta vez a una presión de 18 bares y en presencia de N<sub>2</sub>, antes mediante una caída repentina de presión a la presión ambiental las partículas se expanden para obtener partículas elastoméricas termoplásticas homogéneamente expandidas. Después de enfriar a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas preparadas de esta manera presentan una densidad aparente de 109 g/l.

**Ejemplo 4** (no es según la invención).

40 Como TPE se usa un copolímero de bloques de estireno-butadieno (SBC) con las propiedades de un elastómero termoplástico (S-TPE), con un alargamiento a ruptura de más de 300 %, una dureza Shore de 84 A, una tasa de flujo de volumen fundido (Melt volume rate (tasa de volumen fundido), MVR a 200 °C/5 kg) de 14 cm<sup>3</sup>/10 min, que puede obtenerse, por ejemplo, como Styroflex® 2G66 de la compañía Styrolution.

45 100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 410 bares durante 4 h a una temperatura de 70°C con N<sub>2</sub>. A continuación, la presión se reduce a la presión ambiente y el reactor autoclave se enfría. Después de enfriar a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, preparadas de esta manera, presentan una densidad aparente de 137 g/l.

#### Ejemplo 5

Como TPE se usa un poliéster-éster a base de poli-tetrahidrofurano (poli-THF) y tereftalato de polibutileno (PBT) con un alargamiento a ruptura de más de 500 % y una dureza Shore de 90 A.

5 100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 380 bares durante 4 h a una temperatura de 150 °C con CO<sub>2</sub>. A continuación, la presión se reduce a la presión ambiente y se enfría el reactor autoclave. Después de enfriarse a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, preparadas de esta manera, presentan una densidad aparente de 182 g/l.

#### Ejemplo 6

10 Como TPE se usa un poliéster-éster a base de ácido 1,4-benzodicarboxílico, éster dimetilico, 1,4-butandiol y  $\alpha$ -hidro- $\omega$ -hidroxipoli(oxi-1,4-butandiilo) con un alargamiento a ruptura de más de 700 % y una dureza Shore de 96 A, que puede obtenerse, por ejemplo, como Pelprene® P-70B de la compañía Toyobo Co, Ltd.

100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 380 bares durante 3 h a una temperatura de 140°C con CO<sub>2</sub>. A continuación, la presión se reduce a la presión ambiente y se enfría el reactor autoclave. Después de enfriarse a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, preparadas de esta manera, presentan una densidad aparente de 143 g/l.

#### 15 Ejemplo 7

Como TPE se usa una poliéster-amida a base de politetrahidrofurano flexible y unidades de poliamida cristalina con un alargamiento a ruptura de más de 700 % y una dureza Shore de 77 A, que pueden obtenerse, por ejemplo, como Pebax® 2533SD de la compañía Arkema.

20 100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 170 bares durante 4 h a una temperatura de 135 °C con CO<sub>2</sub>. A continuación, la presión se reduce a la presión ambiente y se enfría el reactor autoclave. Después de enfriarse a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, preparadas de esta manera, presentan una densidad aparente de 134 g/l.

#### Ejemplo 8

25 Como TPE se usa un poliéster-éster con un segmento blando de poliéster, con un alargamiento a ruptura de más de 450 % y una dureza Shore de 38 D y una MVR (190°C/ 2,16 kg) de 28 cm<sup>3</sup>/10 min, que puede obtenerse, por ejemplo, como Arnitel® PL380 de la DSM.

30 100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 350 bares durante 4 h a una temperatura de 200 °C con CO<sub>2</sub>. A continuación, la presión se reduce a la presión ambiente y se enfría el reactor autoclave. Después de enfriarse a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, preparadas de esta manera, presentan una densidad aparente de 175 g/l.

#### Ejemplo 9

35 Como TPE se usa un poliéster-éster a base de segmentos duros (cristalinos) de tereftalato de polibutileno y bloques estructurales blandos (amorfos) de poliéster-glicoles de cadena larga con un alargamiento a ruptura de más de 700%, una dureza Shore 30D y una tasa de flujo de masa-fundida (mass flow rate, MFR) a 190°C/2,16 kg de 5 g/10 min, que puede obtenerse por ejemplo, como Hitrel® 3078 de la DuPont.

100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 320 bares durante 4 h a una temperatura de 145°C con CO<sub>2</sub>. A continuación, la presión se reduce a la presión ambiente y se enfría el reactor autoclave. Después de enfriarse a temperatura ambiente, las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, preparadas de esta manera, presentan una densidad aparente de 149 g/l.

#### 40 Ejemplo 10

Como TPE se usa un poliuretano termoplástico a base de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), poli-tetrahidrofurano (poli-THF) y 1,4-butandiol con un alargamiento a ruptura de más de 600% y una dureza Shore de 80A, que puede obtenerse, por ejemplo, como Elastollan® 1180A10 de la BASF Polyurethane.

45 100 g de material granulado crudo son impregnados en un reactor autoclave a una presión de 350 bares durante 3,5 h a una temperatura de 130°C con una mezcla propelente que contiene exclusivamente N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en una proporción de cantidades de sustancias de 1:1. A continuación, el reactor se enfría a 60 °C y después de alcanzar la temperatura se reduce la presión a presión ambiente. A continuación, las partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas se retiran, se vierten a un molde perforado, cuadrado (volumen de 500 ml) se transfieren a un segundo reactor. El segundo reactor se calienta a 135 °C, esta vez a una presión de 20 bares, y en presencia de N<sub>2</sub>. Después

de una caída repentina depresión a presión ambiente y de enfriamiento a temperatura ambiente, puede finalmente retirarse la pieza moldeada con una densidad aparente de 201 g/l del molde perforado.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de partículas elastoméricas termoplásticas expandidas, en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas se rodean de un medio gaseoso, el cual comprende
- a) un paso de impregnación,
- 5 en el cual el medio gaseoso presenta una temperatura de impregnación  $T_a$ , la presión absoluta del medio gaseoso es superior a la presión ambiente y un agente propelente se disuelve en las partículas elastoméricas termoplásticas,
- b) un paso de expansión,
- en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas a una primera temperatura de expansión  $T_b$  se exponen a una reducción de presión y se expanden
- 10 y
- c) opcionalmente un paso de fusión,
- en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas expandidas se fusionan unas con otras a una temperatura de fusión  $T_c$  para formar al menos una pieza moldeada y las partículas elastoméricas termoplásticas se componen de elastómero termoplástico amorfo o elastómero termoplástico parcialmente cristalino o mezclas de los mismos, la
- 15 temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión en  $T_c$  dependen del tipo del elastómero termoplástico y
- i. Si el elastómero termoplástico es amorfo, la temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son más altas que una primera temperatura límite  $T_{G-40}$ , en cuyo caso la primera temperatura límite  $T_{G-40}$  se encuentra 40°C por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_G$  según DIN EN ISO
- 20 11357-2:2013-09 de las partículas elastoméricas termoplásticas impregnadas,
- ii. Si el elastómero termoplástico es parcialmente cristalino, la temperatura de impregnación  $T_a$ , la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son más altas que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  según DIN EN ISO 11357-2:2013-09 de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas y son más bajas que una segunda temperatura límite  $T_{S-5}$ , que se encuentra 5°C por debajo de la temperatura de fusión  $T_s$  según DIN EN ISO
- 25 11357-3:2013-04 de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas
- y las partículas elastoméricas termoplásticas contienen elastómeros poliéstericos termoplásticos, copoliámidas termoplásticas o poliuretanos termoplásticos o mezclas de los mismos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 que se caracteriza porque las partículas elastoméricas termoplásticas contienen poliéter-copoliámidas, poliéter-ésteres, poliéster-ésteres o poliuretanos termoplásticos o mezclas de los
- 30 mismos.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza porque las partículas elastoméricas termoplásticas contienen poliuretanos termoplásticos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza porque los elastómeros termoplásticos empleados presentan un alargamiento a ruptura, medido según DIN EN ISO 527-2:2012-06, de más de 150%.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza porque el paso de impregnación a) y el paso de expansión b) se realizan en un aparato.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza porque el paso de impregnación a), el paso de expansión b) y el paso de fusión c) se realizan en un aparato.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza porque la primera temperatura de expansión  $T_b$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son iguales y el paso de expansión b) y el paso de fusión c) se efectúa simultáneamente.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza porque las partículas elastoméricas termoplásticas en el paso de expansión b) se expanden sólo parcialmente y en un segundo paso de expansión b2) se expanden completamente a una segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  y la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$
- 45 depende del tipo del elastómero termoplástico y
- i. Si el elastómero termoplástico es amorfo, la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  es más alta que la primera temperatura límite  $T_{G-40}$ ,

II. Si el elastómero termoplástico es parcialmente cristalino, la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  es más alta que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  de las partículas elastoméricas termoplásticas no impregnadas y es más baja que la segunda temperatura límite  $T_{S-5}$ .

- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, que se caracteriza porque el paso de impregnación a) y el paso de expansión b), en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas se expanden parcialmente, se realizan en un primer aparato y el paso de expansión b2), en el cual las partículas elastoméricas parcialmente expandidas se expanden completamente, se realiza en un segundo aparato.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, que se caracteriza porque el paso de impregnación a) y el paso de expansión b), en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas se expanden parcialmente, se realizan en un primer aparato y el paso de expansión b2), en el cual las partículas elastoméricas termoplásticas parcialmente expandidas se expanden completamente, y el paso de fusión c) se realizan en un segundo aparato.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, que se caracteriza porque la segunda temperatura de expansión  $T_{b2}$  y la temperatura de fusión  $T_c$  son iguales y el otro paso de expansión b2) y el paso de fusión c) se efectúa simultáneamente.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, que se caracteriza porque el propelente contiene  $CO_2$  o  $N_2$  o mezclas de los mismos.