

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 539**

51 Int. Cl.:

C08J 9/16	(2006.01)
C08J 9/34	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)
B29C 44/34	(2006.01)
B29B 9/06	(2006.01)
B29B 9/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2014 PCT/EP2014/062144**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14729348 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 3008122**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de granulado expandido**

30 Prioridad:

13.06.2013 EP 13171855

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

14.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DAESCHLEIN, CHRISTIAN;
GUTMANN, PETER;
PRISSOK, FRANK;
KEPPELER, UWE y
AHLERS, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 646 539 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 fabricación de granulado expandido

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de granulado expandido a partir de elastómero termoplástico con una elongación de ruptura mayor a 100%, medida de acuerdo con DIN EN ISO 527-2. El granulado expandido a partir de elastómeros termoplásticos con una elongación de ruptura mayor a 100% medida de acuerdo con DIN EN ISO 527-2 puede ser usado en las más diversas aplicaciones, debido a las propiedades elásticas y tribológicas. Los correspondientes granulados expandidos pueden ser usados por ejemplo para colchonetas para gimnasia que se usan repetidamente, protectores corporales, elementos de revestimiento en la construcción de automóviles, atenuadores de ruido y de oscilación, empaques o en suelas para zapatos. En todos estos campos son de importancia decisiva una elevada elasticidad y una buena homogeneidad de las partículas de granulado.

Las espumas, en particular también espumas de partículas, son conocidos desde hace tiempo y tienen múltiples descripciones en la literatura, por ejemplo en Ullmanns "Enzyklopädie der technischen Chemie", 4ª edición, volumen 20, página 416 y siguientes.

15 A partir del documento WO 2007/082838 se conoce un procedimiento para la fabricación de poliuretano termoplástico expandido, que tiene propelente. Allí, en una primera etapa se hace extrusión de un poliuretano termoplástico hasta dar un producto granulado. En una segunda etapa se impregna el granulado en suspensión acuosa bajo presión con un agente propelente y en una tercera etapa se somete a expansión. En otra forma de realización del procedimiento se funde el poliuretano termoplástico junto con un propelente en un extrusor y se granula el fundido, sin un dispositivo que impida una formación de espuma. En la fabricación con procedimientos de extrusión se usan compuestos orgánicos volátiles como agente propelente.

20 El documento EP-A 0 664 197 divulga la fabricación de elastómeros termoplásticos expandidos, en el que para evitar los propelentes orgánicos, se usa agua como propelente. Por ejemplo en el documento WO 2004/018551 se describe un procedimiento alternativo para la fabricación de espumas a partir de elastómeros termoplásticos, usando dióxido de carbono y nitrógeno como propelente. También en el documento WO 2007/044123 se divulga otro procedimiento para la fabricación de elastómeros termoplásticos expandidos, el cual recurre al procedimiento descrito en el documento WO 2004/018551 para la fabricación de espuma.

Sin embargo, ninguno de los documentos conocidos del estado de la técnica manifiesta que sea posible también fabricar, con el procedimiento descrito, granulados expandidos con una piel cerrada.

30 El uso de un procedimiento de extrusión para la fabricación de granulados expandidos a partir de TPU hace posible una fabricación continua y con ello un rápido procesamiento de los más diversos grados de dureza así como el intercambio rápido de otras propiedades, como por ejemplo el color de la partícula expandida producida.

35 En la fabricación directa de granulados expandidos por medio de extrusión se tiene sin embargo como problema, que en la formación de espuma de las partículas no surge una piel cerrada, y las partículas expandidas se desinflan, de modo que no pueden fabricarse partículas con baja densidad aparente. Así mismo, es una desventaja que el propelente usado es combustible y debido a un peligro existente de explosión, es difícil trabajar con él. Además, los granulados expandidos fabricados tienen que ser almacenados antes de la distribución, hasta que el propelente combustible utilizado se ha volatilizado.

40 Un objetivo de la presente invención es preparar un procedimiento para la fabricación de granulado expandido a partir de un elastómero termoplástico, con una elongación de ruptura mayor a 100%, medida de acuerdo con DIN EN ISO 527-2, en el cual surgen núcleos expandidos de granulado con una piel cerrada, que no exhiben las desventajas conocidas del estado de la técnica. Los granulados fabricados con el procedimiento deberían exhibir una forma homogénea, estructura celular homogénea y densidades aparentes tan bajas como fuera posible. Mediante ello, con el procedimiento usado debería ser posible una gran amplitud de diferentes densidades. Además, debería evitarse el uso de propelentes orgánicos.

El objetivo es logrado mediante un procedimiento para la fabricación de granulado expandido, a partir de un elastómero termoplástico con una elongación de ruptura mayor a 100%, medido según DIN EN ISO 527-2, que comprende las etapas de:

50 (a) compresión de un fundido de polímero que tiene propelente a través de una placa con perforaciones, atemperada a una temperatura entre 150°C y 280 °C en una cámara de granulación,

(b) desmenuzamiento del fundido de polímero comprimido a través de la placa perforada atemperada, con un dispositivo de corte, en granos individuales de granulado que se expande,

(c) descarga del grano de granulado de la cámara de granulación con una corriente de líquido,

en el que el propelente contiene CO₂ o N₂ o una combinación de CO₂ y N₂ y la cantidad de propelente en el fundido de polímero que tiene propelente, está en el intervalo de 0,5 a 2,5 % en peso y en el que la cámara de granulación es atravesada por un líquido atemperado a una temperatura entre 5 °C y 90 °C, cuya presión está 0,1 bar a 20 bar por encima de la presión ambiente y en el que se eligen presión y temperatura del líquido en la cámara de granulación así como la temperatura de la placa perforada, de modo que los granos de granulado en el líquido que está bajo presión se expanden por el propelente presente, de modo que los granos expandidos de granulado surgen con una piel cerrada, y en el que el fundido de polímero contiene un elastómero termoplástico a base de polietereamidas polietereésteres, poliesterésteres o copolímeros de bloque de estireno-butadieno. De modo sorprendente se ha mostrado que las densidades aparentes más bajas no son obtenidas como se esperaba con cantidades tan altas como fuera posible de propelente, sino que una cantidad de propelente máxima de 2,5 % en peso, preferiblemente de máximo 2 % en peso y en particular de máximo 1,5 % en peso conduce a una densidad aparente particularmente baja. Para una cantidad de propelente inferior a 0,5 % en peso, la densidad aparente aumenta así mismo nuevamente. Las respectivas fracciones de masa se refieren al respecto a la masa total del fundido de polímero con el agente propelente allí contenido.

La cantidad óptima de agente propelente que va a usarse depende del elastómero termoplástico usado y de la composición del propelente, sin embargo está siempre en el intervalo entre 0,5 y 2.5 % en peso.

En la etapa (a) del procedimiento se comprime un fundido de polímero mezclado con un agente propelente y dado el caso con otros aditivos, a través de la placa perforada. La fabricación del fundido de polímero que contiene agente propelente y dado el caso otros aditivos ocurre en general con ayuda de un extrusor y/o una bomba para producto fundido. Estos aparatos son usados también para generar la presión con la cual se comprime el fundido de polímero a través de la placa perforada. En el uso de un extrusor, por ejemplo un extrusor de doble tornillo, se plastifica primero el polímero y dado el caso se mezcla con sustancias auxiliares. Durante la mezcla se transporta el material contenido en el extrusor en la dirección de la placa perforada atemperada. En caso que el agente propelente no haya sido incorporado ya al comienzo al polímero en el extrusor, este puede ser añadido al material después del paso por una sección del extrusor. El agente propelente y el polímero se mezclan en el paso por la sección restante del extrusor. Al respecto, se lleva el fundido hasta la temperatura necesaria para la subsiguiente extrusión. La presión necesaria para la compresión del producto fundido a través de la placa perforada puede ser aplicada por ejemplo con una bomba para producto fundido. De modo alternativo, la presión necesaria es generada mediante la correspondiente geometría del extrusor y en particular del tornillo del extrusor. La presión necesaria y la temperatura requerida del producto fundido para la granulación dependen mutuamente del polímero usado así como de las sustancias auxiliares usadas y el agente propelente usado y dependen además de la relación de mezcla de los componentes. A través de la placa perforada atemperada llega el fundido de polímero a la cámara de granulación. A través de la cámara de granulación fluye un líquido atemperado, cuya presión está 0,1 bar a 20 bar por encima de la presión ambiente. Preferiblemente la presión del líquido que fluye a través de la cámara de granulación, está 0,1 a 5 bar por encima de la presión ambiente.

En la cámara de granulación se moldea el polímero comprimido a través de la placa perforada atemperada, hasta dar cuerdas, que se desmenuzan con un dispositivo de corte en granos de granulado que se expanden de manera individual. El dispositivo de corte puede ser conducido por ejemplo como un cuchillo de rápida rotación. La forma del grano de granulado que surge depende por un lado del tamaño y forma de las aberturas en la placa perforada, y por el otro la forma depende de la presión con la que se comprime el fundido a través de la perforación de la placa perforada y la velocidad del dispositivo de corte. Preferiblemente se eligen la presión de compresión, la velocidad del dispositivo de corte y el tamaño de las aberturas en la placa perforada, de modo que la forma de los granos de granulado es esencialmente esférica o elíptica.

En la última etapa del procedimiento, se descargan los granos de granulado con ayuda del líquido atemperado que fluye a través de la cámara de granulación. Al respecto, se eligen la presión y la temperatura del líquido atemperado, de modo que la cuerda de polímero/grano de granulado expanden de manera controlada mediante el agente propelente presente y generan una piel cerrada en la superficie del grano de granulado.

Junto con el líquido atemperado, el granulado fluye a un secador donde es separado del líquido. El granulado expandido listo es levantado hasta un recipiente, mientras se filtra el líquido y mediante una bomba de presión se conduce nuevamente a la cámara de granulación.

Mediante la granulación en un líquido que está bajo presión con temperatura de líquido controlada se evita que se expanda de manera incontrolada el fundido de polímero que tiene agente propelente, sin que se forme una piel cerrada. Concretamente, tales partículas exhibieron al principio una baja densidad aparente, aunque rápidamente coinciden de nuevo. El resultado fueron partículas no homogéneas de alta densidad aparente y baja elasticidad. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se retarda de manera controlada la expansión del grano de granulado, de modo que surgen granos estructurados, que poseen una piel cerrada y en su interior exhiben una

estructura celular, en la que el tamaño de celda en la superficie es bajo y aumenta en dirección hacia el centro. Preferiblemente, el tamaño de las celdas en el centro es inferior a 250 μm . La densidad aparente del granulado expandido está preferiblemente en máximo 250 g/l. La máxima elongación de los granos de granulado expandidos individualmente está preferiblemente en el intervalo de 2 a 15 mm, en particular en el intervalo de 5 a 12 mm, en la que la masa de un grano granulado individual está entre 2 y 40 mg, en particular entre 5 y 35 mg.

La expansión del granulado es controlada mediante el ajuste de la presión y temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación, así como mediante ajuste de la temperatura de la placa perforada. Si los granos de granulado expanden muy rápidamente o de manera no controlada, de modo que no se forma piel cerrada, aumenta la presión del líquido en la cámara de granulación y/o se reduce la temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación. El aumento de la presión del líquido atemperado que rodea el grano granulado contrarresta la acción de expansión del agente propelente y frena la expansión del granulado. La reducción de la temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación, causa una piel más gruesa en la partícula y con ello suministra mayor resistencia a la expansión. Para una presión muy alta del líquido o una temperatura muy baja de líquido atemperado en relación con el propelente usado, una expansión del grano de granulado puede ser interferida muy fuertemente o incluso completamente prevenida, de modo que surge un granulado con densidad aparente muy alta. En este caso, se reduce la presión del líquido atemperado en la cámara de granulación y/o se aumenta la temperatura del líquido atemperado.

Adicionalmente o de modo alternativo al ajuste de la presión y/o la temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación, puede influirse en la expansión del grano granulado también mediante la temperatura de la placa perforada atemperada. Mediante la reducción de la temperatura de la placa perforada atemperada, puede disiparse más rápidamente al ambiente el calor del fundido de polímero. Mediante ello se promueve la formación de una piel cerrada, que es requisito para un grano granulado estable en espuma. Si se elige una temperatura muy baja de la placa perforada atemperada y/o del líquido la cámara de granulación, se enfría muy rápidamente el fundido de polímero y solidifica, antes de que pueda ocurrir una expansión suficiente. Se dificulta la expansión del grano granulado por el agente propelente presente, de modo que surge un granulado con una densidad aparente muy alta. Por ello, en algunos casos se aumentan la temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación y/o la temperatura de la placa perforada atemperada.

De acuerdo con la invención, la temperatura del líquido en la cámara de granulación está entre 5 °C y 90 °C, para permitir una expansión controlada del grano granulado, en la cual se forma una piel cerrada de espuma. Preferiblemente la temperatura del líquido está entre 10 °C y 60 °C y de modo particular preferiblemente entre 25 °C y 45 °C. La temperatura de la placa perforada atemperada está de acuerdo con la invención entre 150°C y 280°C, se prefiere una temperatura de la placa perforada entre 220°C y 260°C.

Una temperatura alta de la placa perforada conduce a una piel delgada sobre la superficie de la partícula y a un colapso posterior de la superficie. Temperaturas muy bajas de la placa perforada reducen el grado de expansión y conducen a superficies gruesas de partícula, que no formaron espuma.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de granulados expandidos, son elastómeros termoplásticos adecuados en particular poliesterelastómeros termoplásticos, es decir poliésterésteres o poliésterésteres, copoliamidas termoplásticas, es decir polietercopoliamidas, o copolímeros de bloque de estireno, es decir copolímeros de bloque de estireno-butadieno.

Se ha mostrado que usando poliesterelastómeros termoplásticos, por ejemplo poliésterésteres y poliésterésteres, o sea usando copolímeros de bloque de estireno, en particular copolímeros de bloque de estireno-butadieno, se obtienen las densidades más bajas cuando la cantidad de agente propelente es mayor a 0,5 % en peso e inferior a 1,5 % en peso y la presión del líquido atemperado en la cámara de granulación está en el intervalo de 0,1 a 2 bar por encima de la presión ambiente. Para copoliamidas termoplásticas, por ejemplo polietercopoliamidas, preferiblemente la cantidad de agente propelente es mayor a 1,5 % en peso e inferior a 2,5 % en peso y al respecto la presión en la cámara de granulación está preferiblemente 5 a 20 bar por encima de la presión ambiente.

Los poliésterésteres y poliesterésteres termoplásticos pueden ser fabricados de acuerdo con todos los procedimientos corrientes, conocidos en la literatura, mediante esterificación o transesterificación de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos con 4 a 20 átomos de C o sus ésteres, con dioles y polioles alifáticos y aromáticos adecuados. Por ejemplo en "Polymer Chemistry", Interscience Publ., Nueva York, 1961, pp.111-127; Kunststoffhandbuch, volumen VIII, C. Hanser Verlag, Munich 1973 y Journal of Polymer Science, parte A1, 4, páginas 1851-1859 (1966) se describen procedimientos correspondientes de fabricación.

Son ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico o sus ésteres. Son ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados 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 de diol son adecuados por ejemplo dioles de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, en la que n es un número entero de 2 a 20. Son dioles adecuados por ejemplo etilenglicol, (1,3)-propanodiol, (1,4)-butanodiol o (1,6)-hexanodiol.

- 5 Los polieteroles, mediante cuya transesterificación pueden fabricarse los poliésteres termoplásticos, son preferiblemente aquellos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$, en la que n y m pueden ser iguales o diferentes y n y m significan independientemente uno de otro en cada caso un número entero entre 2 y 20.

Los dioles y polieteroles insaturados, que pueden usarse para la fabricación de poliéster, son por ejemplo (1,4)-butenodiol así como dioles y polieteroles que contienen unidades aromáticas.

- 10 Aparte de los ácidos carboxílicos mencionados o sus ésteres así como los mencionados alcoholes, para la preparación de los poliésteres y poliésteres utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden usarse todos los otros representantes corrientes de estas clases de compuestos. Las fases duras de los copolímeros de bloque son formadas comúnmente a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos y dioles de cadena corta, las fases blandas a partir de poliésteres difuncionales alifáticos formados previamente con un peso molecular
- 15 M_w entre 500 y 3000 g/mol. Adicionalmente, puede ocurrir un acoplamiento entre las fases dura y blanda mediante agentes reactivos de unión como diisocianatos, que reaccionan por ejemplo con grupos alcohol terminales.

- Las polieteramidas termoplásticas adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser obtenidas de acuerdo con todos los métodos corrientes conocidos en la literatura, mediante reacción de aminas y ácidos carboxílicos o sus ésteres. Para ello las aminas y/o ácidos carboxílicos contienen unidades éter del tipo R-O-
- 20 R, en la que R es un radical orgánico alifático o aromático. En general se usan monómeros elegidos de entre las siguientes clases de compuestos:

- $\text{HOOC-R}'-\text{NH}_2$, en la que R' puede ser alifático o aromático y contiene preferiblemente unidades del tipo R-O-R. Al respecto, R representa un radical orgánico alifático o aromático,
- 25 • ácidos dicarboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico o sus ésteres así como ácidos dicarboxílicos aromáticos que contiene unidades éter del tipo R-O-R, en la que R es un radical orgánico alifático o aromático,
- ácidos dicarboxílicos alifáticos, 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
- 30 dicarboxílicos insaturados así como ácidos dicarboxílicos alifáticos que contiene unidades éter del tipo R-O-R, en la que R es un radical orgánico alifático y/o aromático,
- diaminas de la fórmula general $\text{H}_2\text{N-R}''-\text{NH}_2$, en la que R'' puede ser aromático y alifático y contiene preferiblemente unidades del tipo R-O-R y R es un radical orgánico alifático y/o aromático,
- lactamas, por ejemplo ϵ -caprolactama, pirrolidona o laulolactama así como
- 35 • aminoácidos.

- Aparte de los ácidos carboxílicos mencionados o sus ésteres así como las aminas, lactamas y aminoácidos mencionados, para la preparación de la polieteramina usada en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse todos los otros representantes corrientes de estas clases de compuestos. Además se conocen productos mixtos de politetrahidrofurano y elementos estructurales amida, que pueden ser usados así mismo. De
- 40 acuerdo con la invención, como elastómeros termoplásticos pueden usarse además copolímeros de bloque de estireno-butadieno. Los elastómeros termoplásticos usados de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente una dureza Shore en el intervalo de A40 a D80. Se prefieren durezas Shore en el intervalo de A44 a D60, en particular en el intervalo de A65 a A99. De modo muy particular, preferiblemente la dureza Shore está en el intervalo de A65 a A96. Las durezas Shore son determinadas de acuerdo con DIN 53505. El punto de fusión de los
- 45 elastómeros termoplásticos usados de acuerdo con la invención esta preferiblemente por debajo de 300°C, preferiblemente en máximo 250°C y en particular en máximo 220°C. La ruptura de elongación de los elastómeros termoplásticos de acuerdo con la invención es mayor a 100% medida según DIN EN ISO 527-2, preferiblemente mayor a 200%, más preferiblemente mayor a 300% y en particular mayor a 400%. Además, preferiblemente la elongación de ruptura es máximo 1000%, preferiblemente máximo 800%.

- 50 Los elastómeros termoplásticos usados de acuerdo con la invención pueden ser parcialmente cristalinos o amorfos.

Los granulados expandidos fabricados con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden contener en

cantidades eficaces otros aditivos como colorantes, pigmentos, materiales de relleno, agentes ignífugos, sinergistas para agentes ignífugos, antiestáticos, estabilizantes, sustancias con actividad superficial, plastificantes y agentes enturbiantes al infrarrojo.

5 Son agentes enturbiantes al infrarrojo adecuados para la reducción del aporte de la radiación a la conductividad térmica, por ejemplo óxidos metálicos, óxidos no metálicos, polvos de metal, por ejemplo aluminio en polvo, carbón, por ejemplo hollín, grafito o diamante o colorantes orgánicos y pigmentos de colorantes. El uso de los enturbiantes al infrarrojo es ventajoso en particular para aplicaciones a elevadas temperaturas. De modo particular se prefieren como enturbiantes al infrarrojo hollín, dióxido de titanio, óxidos de hierro o dióxido de zirconio. Los materiales previamente mencionados pueden encontrar aplicación tanto en cada caso individualmente como también en
10 combinación, es decir en forma de una mezcla de varios materiales. Cuando se usan materiales de relleno, entonces estos pueden ser orgánicos y/o inorgánicos.

15 Cuando están presentes materiales de relleno, entonces estos son por ejemplo polvos o materiales fibrosos orgánicos e inorgánicos, así como mezclas de ellos. Como materiales orgánicos de relleno pueden usarse por ejemplo harina de madera, almidones, fibras de lino, cáñamo, ramio, yute, pita, algodón, celulosa, o aramida. Como materiales inorgánicos de relleno son adecuados por ejemplo silicatos, sulfato de barita, esferas de vidrio, zeolitas, metales u óxidos metálicos. De modo particular se usan preferiblemente materiales inorgánicos en polvo como tiza, caolín, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, nitrato de aluminio, silicatos de magnesio, sulfato de bario, sulfato de calcio, carbonato de calcio, ácido silícico, harina de cuarzo, aerosil, arcilla, mica o wolastonita o
20 materiales inorgánicos en forma de esfera o fibra, por ejemplo polvo de hierro, esferas de vidrio, fibra de vidrio o fibra de carbono. El promedio de diámetro de partícula o para materiales de relleno en forma de fibra, de la longitud de las fibras, debería estar en el intervalo del tamaño celular o menor. Se prefiere un promedio de diámetro de partícula o un promedio de longitud de fibras, en el intervalo de 0,1 a 100 µm, en particular en el intervalo de 1 a 50 µm. Preferiblemente son elastómeros expandibles termoplásticos que contienen agente propelente, que contienen entre 5 y 80 % en peso de materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, referido al peso total del sistema que
25 tiene agente propelente.

Las sustancias con actividad superficial que pueden estar presentes en las masas termoplásticas moldeadas son por ejemplo compuestos, que sirven para soportar la homogenización de los materiales de partida y, dado el caso, son adecuadas también para regular la estructura celular. Son sustancias adecuadas con actividad superficial, por ejemplo emulsificantes, por ejemplo sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos así como
30 sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecilsulfónico o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma como polimerizados mixtos de siloxanoalquileno y otros organosiloxanos, alquilfenoles oxetilados, ácidos grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete y reguladores de celda, por ejemplo parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano. Para el mejoramiento de la acción emulsificante, la estructura celular y/o su estabilización, son adecuados además poliácridatos oligoméricos con radicales polioalquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial son usadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 5 % en peso, referidas al peso total del sistema que contienen agente
35 propelente.

40 Son agentes ignífugos adecuados por ejemplo tricresilfosfato, tris-(2-cloroetil)fosfato, tris-(2-cloropropil)fosfato, tris-(1,3-dicloropropil)fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato y tetrakis-(2-cloroetil)etilendifosfato. Aparte de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados, pueden usarse también agentes ignífugos inorgánicos con fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, trióxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio o derivados de ácido cianúrico, por ejemplo melamina o mezclas de por lo menos dos agentes ignífugos, por ejemplo
45 fosfato de amonio y melamina así como dado el caso almidones y/o grafito expandido para controlar el fuego de los elastómeros termoplásticos en espuma producidos. En general, ha probado ser conveniente usar 0 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 25 % en peso de agente ignífugo o mezclas de agentes ignífugos, referido al peso total de sistema que tiene agente propelente.

50 Antes de la compresión del fundido de polímero en la cámara de granulación, se mezcla este con el agente propelente CO₂ o una mezcla de CO₂ y N₂. Además, puede añadirse al fundido de polímero un copropelente. Como copropelentes pueden servir alcanos como etano, propano, butano, pentano, alcoholes como etanol, isopropanol, hidrocarburos halogenados o clorofluorocarbonos o una mezcla de ellos. El uso exclusivo de CO₂ o una mezcla de CO₂ y N₂ como agente propelente es particularmente ventajoso, puesto que es un gas inerte, que es incombustible, de modo que en la producción no pueden surgir atmósferas que tengan el peligro de explosión. Por ello son
55 innecesarias precauciones de seguridad intensivas en costo y se reduce fuertemente el peligro potencial en la fabricación. Así mismo, es ventajoso que no es necesario un período de almacenamiento del producto fuera de la bodega, debido a la evaporación de sustancias combustibles volátiles.

Otras ventajas resultan cuando al fundido de polímero que contiene agente propelente se añaden adicionalmente uno o varios agentes de formación de núcleo. Como agentes de formación de núcleo son adecuados en particular talco, fluoruro de calcio, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, hollín, grafito, pigmentos y politetrafluoretileno finamente dividido, en cada caso individualmente o también en cualquier mezcla. De modo particular como agente de formación de núcleo se prefiere talco. La fracción de agente de formación de núcleo, referida a la masa total de la masa termoplástica moldeada o del fundido de polímero, está preferiblemente en 0 a 4 % en peso, en particular en 0,1 a 2 % en peso.

A continuación se describe en más detalle la invención, mediante los dibujos. El único dibujo muestra una representación esquemática de un dispositivo para la granulación del fundido de polímero.

La figura 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo para la fabricación de granulado expandido, a partir de un fundido de polímero que tiene agente propelente. El polímero de partida es añadido mediante un embudo 14 de trabajo a un extrusor 10. El extrusor 10 es conducido por ejemplo como extrusor de doble tornillo y es movido mediante un motor 12. Mediante el embudo 14 de trabajo pueden agregarse las otras sustancias auxiliares como por ejemplo colorantes o agentes de formación de núcleo. El material crudo incorporado es fundido y plastificado en el extrusor. Al respecto, el material es transportado en la dirección de una placa 18 perforada.

En la forma de realización representada en la figura 1 está dispuesta antes de la placa 18 perforada, una bomba 16 de producto fundido, con la cual se suministra el fundido con una presión. La presión es elegida dependiendo del tipo y cantidad de agente propelente usado. El agente propelente es introducido en el fundido de polímero mediante una posición 40 de adición, que se encuentra entre el embudo 14 de trabajo y la bomba 16 de producto fundido en el extrusor 10. En la forma de realización representada, la posición 40 de adición está dispuesta para el agente propelente de modo que el agente propelente es añadido justo después de la fusión de la totalidad del polímero. En el tramo restante de extrusor, el agente propelente introducido es incorporado dentro del fundido. Un agente propelente adecuado es por ejemplo una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno.

Con ayuda de la bomba 16 de producto fundido se comprime el fundido a través de la placa 18 perforada en una cámara 26 de granulación. La cámara de granulación es atravesada por un líquido, cuya presión está por encima de la presión ambiente. La corriente está indicada con las flechas 36. En la cámara 26 de granulación está dispuesto un cuchillo 24 rotativo en un dispositivo 20 de granulación. El cuchillo 24 rotativo es al respecto movido con un motor 22. El fundido de polímero emerge de la placa 18 perforada en forma de varias cuerdas de polímero que se expanden, las cuales son cortadas mediante el cuchillo 24 rotativo. Al respecto, surgen granos granulados individuales que se expanden. Al respecto, se eligen la presión de compresión así como la velocidad del dispositivo de corte de modo que la forma del grano granulado es esencialmente esférica.

En el líquido atemperado los granos granulados se expanden mediante el agente propelente contenido, en el que la temperatura del líquido atemperado, la placa perforada atemperada así como la presión del líquido atemperado son elegidos de modo que los granos granulados expandidos exhiben una piel cerrada de espuma. Mediante la corriente del líquido atemperado se descargan los granos granulados expandidos o que se están expandiendo surgidos, desde la cámara 26 de granulación, y mediante la conducción 38 de circuito se conducen a un secador 30. En el secador 30 se separan los granos granulados expandidos del líquido atemperado y se secan y mediante la descarga 32 de producto se agregan a un recipiente 34 receptor. El líquido atemperado liberado del granulado fluye mediante la conducción 38 de circuito nuevamente a una bomba 28 de circuito, donde se filtra el líquido atemperado, se atempera y se aplica con presión. De la bomba 28 de circuito fluye el líquido atemperado de vuelta a la cámara 26 de granulación.

Ejemplos

En un extrusor de tornillo doble con un diámetro de tornillo de 18 mm y una relación de longitud a diámetro de 40, se dosifican 99,5 partes en peso de un elastómero termoplástico (TPE) y 0,5 partes en peso de talco. Se fundió el elastómero termoplástico en la zona de fusión del extrusor de tornillo doble y se mezcló con el talco. Después de la fusión del elastómero termoplástico y la incorporación mezclando del talco, se añadió CO₂ o en el ejemplo 6 una mezcla de CO₂ y N₂ como agente propelente. En cada caso, en las tablas en los ejemplos se listan las cantidades dosificadas del agente propelente. Por el paso en el tramo restante del extrusor se mezclaron mutuamente el agente propelente y el fundido de polímero, de modo que se formó una mezcla homogénea. El rendimiento total del extrusor, el cual incluye el TPE, el talco y el agente propelente, fue 3,5 kg/h.

En los ejemplos 1 a 5 se ajustaron los siguientes parámetros de proceso: la temperatura en el extrusor en la zona de fusión y durante la incorporación mezclando el talco en el TPE fue, dependiendo del TPE usado, entre 230°C y 220°C. La temperatura en la caja del extrusor de la posición de inyección estuvo en 205°C a 220 °C y la siguiente caja bajó a 200 °C a 220 °C. Todas las otras partes de la caja hasta el extremo del extrusor así como la bomba de fundido fueron mantenidas a 200 °C a 220 °C. Sobre la bomba de fundido se ajustó una presión de 90 bar al final del extrusor. Se ajustó la temperatura de la válvula de arranque en 210 °C o 220 °C y se calentó la placa perforada

mediante una calefacción eléctrica a una temperatura esperada de 250 °C.

En el ejemplo 6 se ajustaron los siguientes parámetros de proceso: se ajustó en 180 °C continuos la temperatura en el extrusor hasta la válvula de arranque y se calentó la placa perforada mediante una calefacción eléctrica, a una temperatura esperada de 250°C. Sobre la bomba de fundido se ajustó una presión de 90 bar al final del extrusor.

- 5 Para todos los ejemplos, se comprimió la mezcla de TPE, talco y agente propelente a través de la placa perforada, con una perforación con un diámetro de 1 mm y se desprendió en la cámara de granulación atravesada por agua ubicada detrás de ellos, mediante 10 cuchillos rotativos fijos a una corona de cuchillos. La presión en la cámara de granulación fue ajustada para los ejemplos 1 a 5 en 1 bar y para el ejemplo 6 en 10 a 15 bar. El medio de atemperación fue mantenido constante en 30 °C. Durante la permanencia de la mezcla en la cámara de granulación, se expande la mezcla. Al respecto, se fabricaron partículas con un promedio de tamaño de aproximadamente 2 mm y un peso de aproximadamente 2 mg. Para la determinación de la densidad aparente se llenó un recipiente de 100 ml con las partículas expandidas y se determinó el peso mediante una balanza. Al respecto, puede procederse con una exactitud de +/- 5 g/l. En todos los ejemplos los granos granulados así fabricados exhiben una piel cerrada.
- 10
- 15 Los siguientes ejemplos despliegan los resultados.

Ejemplo 1

- Como TPE se usó un poliéster a base de poli-tetrahidrofurano (poli-THF) y polibutilentereftalato (PBT) con una elongación de ruptura mayor a 500%, una dureza Shore de 90A y un intervalo de fusión de 175 a 190°C. Este TPE fue procesado de acuerdo con el procedimiento descrito previamente y se determinó la densidad aparente como se describió arriba. Las densidades aparentes para las respectivas cantidades añadidas de agente propelente, se listan en la tabla 1.
- 20

Tabla 1

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	Densidad aparente (g/l)
1.1	0,5	342
1.2	0,75	299
1.3	1,0	229
1.4	1,25	164
1.5	1,5	254
1.6	1,75	378
1.7	2	355
1.8	2,5	367

Ejemplo 2

- 25 Como TPE se usó un poliéster a base de ácido 1,4-benzodicarboxílico, dimetiléster, 1,4-butanodiol y α -hidro- Ω -hidroxipoli(oxi-1,4-butanodiol) con una elongación de ruptura mayor a 700%, una dureza Shore de 96A y un intervalo de fusión de 200 a 220°C, por ejemplo obtenible como Pelprene® P-70B de la compañía Toyobo Co, Ltd.. Este TPE fue procesado según el procedimiento descrito arriba y se determinó la densidad aparente como se describió arriba. Las densidades aparentes para las respectivas cantidades añadidas de agente propelente, se listan en la tabla 2.
- 30

Tabla 2

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	Densidad aparente (g/l)
2.1	0,5	340
2.2	0,75	267
2.3	1,0	202

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	Densidad aparente (g/l)
2.4	1,25	153
2.5	1,5	257
2.6	1,75	393
2.7	2	372
2.8	2,5	379

Ejemplo 3

5 Como TPE se usó un copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBC) con las propiedades de un elastómero termoplástico (S-TPE, elongación de ruptura mayor a 300%, dureza Shore 84A, una rata de flujo volumétrico en fundido (*Melt volumen rate*) MVR (200 °C/5 kg) = 14 cm³/10 min), obtenible por ejemplo como Styroflex® 2G66 de la compañía Styrolution. Este TPE fue procesado según el procedimiento descrito arriba y se determinó la densidad aparente como se describió arriba. Las densidades aparentes para las respectivas cantidades añadidas de agente propelente, se listan en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	Densidad aparente (g/l)
3.1	0,5	256
3.2	0,75	181
3.3	1,0	244
3.4	1,25	349
3.5	1,5	389
3.6	1,75	392
3.7	2	401
3.8	2,5	387

10

Ejemplo 4

15 Como TPE se usó un poliéster con un segmento blando de poliéter con una elongación de ruptura mayor a 450%, una dureza Shore de 38D y una MVR (190 °C/2,16 kg) de 28 cm³/10 min, obtenible por ejemplo como Arnitel® PL380 de la compañía DSM. Este TPE fue procesado según el procedimiento descrito arriba y se determinó la densidad aparente como se describió arriba. Las densidades aparentes para las respectivas cantidades añadidas de agente propelente, se listan en la tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	Densidad aparente (g/l)
4.1	0,5	289
4.2	0,75	192
4.3	1,0	183
4.4	1,25	169
4.5	1,5	257
4.6	1,75	278
4.7	2	275

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	Densidad aparente (g/l)
4.8	2,5	281

Ejemplo 5

5 Como TPE se usó un poliéster a base de segmentos duros (cristalinos) de polibutilentereftalato y elementos estructurales blandos (amorfos) de polieterglicoles de cadena larga con una elongación de ruptura mayor a 700%, una dureza Shore 30D y una rata de flujo másico en fundido (*mass flow rate*) MFR (190 °C/2,16 kg) de 5 g / 10 min, obtenible por ejemplo como Hytrel® 3078 de la compañía DuPont. Este TPE fue procesado según el procedimiento descrito arriba y se determinó la densidad aparente como se describió arriba. Las densidades aparentes para las respectivas cantidades añadidas de agente propelente, se listan en la tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	Densidad aparente (g/l)
5.1	0,5	273
5.2	0,75	204
5.3	1,0	175
5.4	1,25	214
5.5	1,5	265
5.6	1,75	299
5.7	2	287
5.8	2,5	284

10

Ejemplo 6

15 Como TPE se usó una polietercopoliámidas a base de unidades elásticas de poliéter y unidades cristalinas de poliamida con una elongación de ruptura mayor a 750%, una dureza Shore 27D y punto de fusión de 134°C de acuerdo con ISO 11357, obtenible como Pebax® 2533 SD 02 de la compañía Arkema. Este TPE fue procesado según el procedimiento descrito arriba y se determinó la densidad aparente como se describió arriba. En la Tabla 6 se listan las densidades aparentes, para las cantidades añadidas de agente propelente y las diferentes presiones del líquido atemperado en la cámara de granulación, en cada caso.

Tabla 6

Ejemplo	CO ₂ (% en peso)	N ₂ (% en peso)	Presión en la cámara de granulación (bar)	Densidad aparente (g/l)
6.1	1,75	0,3	10	213
6.2	1,75	0,3	15	167

20 Lista de signos de referencia

10 Extrusor

12 Motor

14 Embudo de trabajo

16 Bomba de producto fundido

25 18 Placa perforada

20 Dispositivo de granulación

- 22 Motor
- 24 Cuchillo
- 26 Cámara de granulación
- 28 Bomba de circuito
- 5 30 Secador
- 32 Descarga de producto
- 34 Recipiente receptor
- 36 Dirección de la corriente
- 38 Conducción del circuito
- 10 40 Posición de adición para el agente propelente

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de granulado expandido a partir de un elastómero termoplástico con una elongación de ruptura mayor a 100% medida de acuerdo con DIN EN ISO 527-2, que comprende las etapas de:
- 5 (a) compresión de un fundido de polímero que contiene agente propelente a través de una placa (18) perforada atemperada a una temperatura entre 150°C y 280 °C, en una cámara (26) de granulación,
- (b) desmenuzamiento con un dispositivo (20) de corte del fundido de polímero comprimido a través de la placa (18) perforada, hasta granos granulados que se expanden de manera individual,
- (c) descarga de los granos granulados desde la cámara (26) de granulación, con una corriente (36) de líquido,
- 10 en el que el agente propelente contiene CO₂ o N₂ o una combinación de CO₂ y N₂ y la cantidad de agente propelente en el fundido de polímero que tiene agente propelente está en el intervalo de 0,5 a 2,5 % en peso y en el que la cámara (26) de granulación es atravesada por un líquido atemperado a una temperatura entre 5 °C y 90 °C, cuya presión está 0,1 bar a 20 bar por encima de la presión ambiente, en el que se eligen la presión y temperatura del líquido en la cámara (26) de granulación así como la temperatura de la placa (18) perforada, de modo que los granos granulados se expanden en el líquido que está bajo presión debido al agente propelente presente, de modo
- 15 que los granos granulados expandidos surgen con una piel cerrada, y en el que el fundido de polímero contiene un elastómero termoplástico a base de polieteramidas, polieterésteres, poliesterésteres o copolímero de bloque de estireno-butadieno.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el elastómero termoplástico exhibe una elongación de ruptura mayor a 200% medida según DIN EN ISO 527-2.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se reduce la temperatura del líquido en la cámara (26) de granulación para una expansión no controlada del granulado, en la cual no se forma una piel cerrada, y se aumenta para expansión ausente o muy baja del granulado.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se reduce la temperatura de la placa (18) perforada para una expansión no controlada del granulado, en la cual no se forma una piel cerrada,
- 25 y se aumenta para expansión ausente o muy baja del granulado.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el fundido de polímero que contiene agente propelente contiene un agente de formación de núcleo.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el agente de formación de núcleo exhibe un tamaño entre 0,01 µm y 100 µm y es elegido de entre talco, fluoruro de calcio, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, hollín, grafito, pigmentos, politetrafluoretileno finamente dividido o una mezcla de ellos.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente propelente contiene un copropelente, en el que el copropelente es elegido de entre un alcano, un alcohol, un hidrocarburo halogenado o una mezcla de ellos.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la presión y temperatura en la cámara de granulación son elegidas de modo que la densidad aparente del granulado expandido es máximo 250 g/l.
- 35

FIG.1

