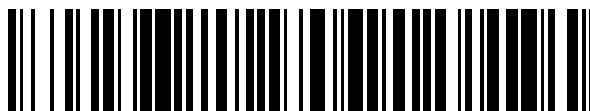


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 851**

51 Int. Cl.:

C08J 9/16 (2006.01)

C08J 9/34 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

B29C 44/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2014 PCT/EP2014/072309**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055811**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2014 E 14786180 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3058018**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de elastómero termoplástico expandido**

30 Prioridad:

18.10.2013 EP 13189353

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

30.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUTMANN, PETER;
DÄSCHLEIN, CHRISTIAN;
AHLERS, JÜRGEN;
MARTEN, ELKE;
KAMINSKY, TORBEN y
KEMPFERT, DICK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 651 851 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 elastómero termoplástico expandido

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de elastómero termoplástico expandido, en particular elastómero termoplástico expandido en forma de granulado. Los elastómeros termoplásticos que se usan para la preparación son por ejemplo poliuretanos termoplásticos.

10 Los elastómeros termoplásticos expandidos son usados por ejemplo para la fabricación de cualquier cuerpo sólido de espuma, por ejemplo esteras para gimnasia, protectores corporales, elementos de revestimiento en la construcción de automóviles, atenuadores del ruido y las oscilaciones, empaques o suelas para zapato. Se prefiere llenar un molde con un granulado de un elastómero granulado y unir a su superficie por fusión los granos de granulado mediante la acción del calor y de este modo unirlos mutuamente. Con ello se fabrican no sólo productos semiterminados simples sino también complejos o partes moldeadas con hendiduras.

Las espumas, en particular también espumas en partículas, son conocidas 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-A 2007/082838 se conoce un procedimiento para la fabricación de poliuretano termoplástico expandido que tiene propelente. Allí, en una primera etapa se realiza la extrusión de un poliuretano termoplástico hasta dar un granulado. En una segunda etapa se impregna con un agente propelente el granulado en suspensión acuosa bajo presión y en una tercera etapa se realiza la expansión. En otra forma de realización del procedimiento se funde el poliuretano termoplástico junto con un propelente en un extrusor y se realiza la granulación del fundido sin un dispositivo que impida la formación de espuma. No se describen la fabricación de poliuretano termoplástico y el procesamiento adicional hasta dar un poliuretano termoplástico en la misma máquina.

20

Por ejemplo, a partir del documento EP-A 1 213 307 se conoce la preparación de elastómeros de poliuretano que pueden ser procesados en modo termoplástico. Los poliuretanos preparados de acuerdo con el procedimiento descrito aquí son compactos y no son usados para la preparación de elastómeros expandidos.

25 En el documento WO-A 2011/005705 se describe un procedimiento para la fabricación de poliuretano en espuma, extrudido. Para ello a una primera sección de un extrusor se agregan monómeros usados para la fabricación de poliuretano y en una segunda posición después de la eliminación intermedia bajo vacío del gas se añade un agente propelente. En otro proceso se realiza la formación de espuma del fundido de polímero en o en el extremo del extrusor y se realiza la extrusión del material en forma de espuma. Aquí ya pequeñas fluctuaciones en la producción pueden conducir a diferentes construcciones de espuma, de modo que en la fabricación de una espuma homogénea deben colocarse altos requerimientos de control. Los productos semiterminados y partes moldeadas fabricados consisten en poliuretanos entrecruzados, los cuales luego no pueden ser moldeados o procesados nuevamente mediante tratamiento térmico. Por ello, los productos semiterminados o partes moldeadas deseados tienen que ser fabricados en la forma final. Las geometrías complejas con indentaciones no se dejan fabricar.

30

35 A partir del documento DE-A 1 300 282 se conoce la fabricación de granulados termoplásticos de poliuretano que pueden expandirse. Sin embargo, aquí el procesamiento adicional requiere un nuevo fundido, por ejemplo en un extrusor, en el que en este caso en general ya en el extrusor ocurre una producción de espuma. En particular, de este modo no es posible la fabricación de un granulado expandido.

40 En el documento WO-A 96/20966 se describe un procedimiento en el cual en un extrusor se mezclan los componentes para la preparación de poliuretano, se colocan sobre una banda y en la banda forman espuma y curan. Otro procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano, en el cual un curado de los monómeros hasta dar poliuretano ocurre inmediatamente después de abandonar el extrusor, es descrito en el documento DE-A 100 56 251. Tanto en el documento WO-A 96/20966 como también en el documento DE-A 100 56 251 se describen espumas de poliuretanos duroplásticos. Básicamente estos no se dejan procesar nuevamente en el molde como los elastómeros termoplásticos. En especial las espumas de poliuretano fabricadas en WO-A 96/20966 son muy limitadas en su forma, puesto que el procedimiento en banda solamente permite la producción de bloques con bordes exteriores no definidos. Estos materiales no pueden ser fabricados directamente como partes moldeadas, sino que tienen que por ejemplo ser procesados nuevamente mediante procedimientos que producen viruta o mediante corte, hasta partes moldeadas o productos semiterminados, en los que pueden surgir grandes cantidades de desperdicio. Además, no es posible una conversión subsiguiente por efecto la temperatura de los materiales descritos en los dos documentos, puesto que los materiales se entrecruzan y con ello no se ablandan ya. Por ello no es posible la fabricación directa de partes moldeadas complejas, y la fabricación posterior de formas complejas a partir de los materiales es posible sólo con alto costo y junto con restos de residuos. En particular, en ambos casos no se dejan producir partículas.

45

50

Es objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para la preparación de elastómero termoplástico expandido, con el cual en particular sea posible fabricar un granulado expandido con una porosidad definida.

Este objetivo es logrado mediante un procedimiento para la preparación de elastómero termoplástico expandido, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) adición de monómeros y/u oligómeros usados para la preparación del elastómero termoplástico y dado el caso otros reactivos, en una primera etapa de una máquina de procesamiento de polímeros,
- (b) mezcla de los monómeros y/u oligómeros así como de los otros reactivos dado el caso añadidos y reacción de los monómeros y/u oligómeros hasta dar un fundido de polímero en la primera etapa de la máquina de procesamiento de polímeros,
- 10 (c) conducción del fundido de polímero a una segunda etapa de la máquina de procesamiento de polímeros y adición de un agente propelente físico así como dado el caso otros reactivos, para obtener un fundido de polímero que tiene agente propelente,
- (d) moldeado del fundido de polímero que tiene agente propelente, hasta dar un elastómero termoplástico expandido.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención permite, sin otras etapas intermedias, fabricar directamente a partir de los monómeros y dado el caso otros reactivos que se van a añadir, un producto semiterminado en espuma, por ejemplo en forma de un granulado expandido, de un elastómero termoplástico expandido. El procedimiento permite además una gran variabilidad de la estructura de la espuma. Los granulados de elastómero termoplástico expandido fabricados de acuerdo con la invención se dejan procesar sin gran costo y sin desperdicio, hasta dar partes moldeadas complejas.

20

Dependiendo de las condiciones de procedimiento en el moldeado en la etapa (d) pueden fabricarse diferentes porosidades de la espuma y elastómeros termoplásticos expandidos con una piel cerrada. Puede ser deseable una piel cerrada por ejemplo por razones hápticas. También, con una piel cerrada puede retardarse o incluso prevenirse por completo la penetración de humedad en el elastómero termoplástico en espuma. En el documento JP-A 2002 347057 y en el documento CN-A 103183805 se describen procedimientos similares, en los que sin embargo en lugar de un agente propelente físico, se usa en cada caso un agente propelente químico.

25

En el marco de la presente invención, en el lenguaje corriente se usa a continuación, aparte del concepto "elastómero", también la denominación "polímero". Haciendo referencia al componente principal del elastómero termoplástico preparado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, el concepto "polímero" denomina al elastómero termoplástico.

30

Como máquinas de procesamiento de polímeros pueden usarse en particular máquinas de pistón de tornillo o bombas de producto fundido. También pueden usarse otras máquinas, con las cuales es posible la fabricación de polímeros y a continuación de granulados a partir de los polímeros. Sin embargo, se prefieren particularmente máquinas de pistón de tornillo.

35 Como máquinas de pistón de tornillo para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferiblemente extrusores. En general con aumento en el rendimiento de los monómeros y/u oligómeros, aumenta la viscosidad en la estructura correspondiente.

En una forma de realización de la invención, las etapas (b) y (c) son ejecutadas en una máquina. En este caso, la primera etapa es una primera sección de la máquina de pistón de tornillo, en la cual ocurre la reacción de los monómeros y/u oligómeros, dado el caso en presencia de otros reactivos, hasta dar el polímero, y la segunda etapa es una segunda sección de la máquina de pistón de tornillo, la cual está inmediatamente a continuación de la primera sección, en la cual se dosifica el agente propelente físico. Esta construcción es adecuada en particular para el uso de extrusores para la fabricación de granulados.

40

De modo alternativo también es posible usar una primera máquina de pistón de tornillo para la preparación del polímero en la etapa (b) y una segunda máquina de pistón de tornillo para la dosificación del agente propelente físico en la etapa (c), en las que la primera y segunda máquinas de pistón de tornillo en este caso están acopladas mutuamente, de modo que el fundido de polímero fabricado en la primera máquina de pistón de tornillo es conducido de inmediato a la segunda máquina de pistón de tornillo. La segunda máquina de pistón de tornillo para la ejecución de la etapa (c) es alimentada con un fundido de polímero, de modo que se omite el fundido del polímero necesario de otro modo. Una instalación correspondiente que puede ser usada aquí, es por ejemplo un extrusor en tándem, en el cual la primera sección de la máquina de pistón de tornillo es un primer extrusor del extrusor en tándem y la segunda sección de la máquina de pistón de tornillo es un segundo extrusor del extrusor en tándem.

45

50

- En una forma particularmente preferida de realización, como primera sección de la máquina de pistón de tornillo se usa un extrusor de doble tornillo. A este se alimentan los monómeros y/u oligómeros así como dado el caso otros reactivos, que son usados para la preparación de los elastómeros termoplásticos. En el extrusor de tornillo doble reaccionan los monómeros y/u oligómeros hasta dar elastómero termoplástico. Al respecto, la primera etapa de la máquina de pistón de tornillo está diseñada de modo que el tiempo de residencia es suficiente para transformar los monómeros y/u oligómeros usados en el elastómero termoplástico. Para ello es posible por ejemplo variar la longitud de la primera sección, el número de revoluciones del por lo menos un tornillo de la máquina de pistón de tornillo y la profundidad de paso del tornillo. Dependiendo de los datos geométricos de la primera sección y el número de revoluciones del por lo menos un tornillo, se ajusta el tiempo de residencia.
- En la segunda sección de la máquina de pistón de tornillo se dosifica a continuación el agente propelente físico. Para distribuir este de manera homogénea en el fundido de polímero, la segunda sección de la máquina de pistón de tornillo exhibe por ejemplo unidades adecuadas de mezcla en el tornillo. Para ello, también es posible usar adicionalmente un mezclador estático.
- Alternativamente, aparte de un extrusor puede usarse también una bomba de producto fundido. Para obtener una distribución homogénea del agente propelente físico en el polímero, preferiblemente la bomba de producto fundido está conectada en serie con un mezclador estático, antes de la entrada en un sistema de granulación.
- Para la fabricación del granulado se realiza la extrusión del producto fundido de polímero comúnmente hasta cuerdas, que a continuación son cortadas hasta dar el granulado. Mediante la adición del agente propelente físico, el producto fundido de polímero se expande al abandonar el extrusor, debido a la caída de presión y surge un producto en forma de espuma, en la granulación de esta forma surge un granulado expandido.
- Para la fabricación del producto granulado en la etapa (d) se prefiere comprimir el producto fundido de polímero a través de una placa perforada atemperada en una cámara de granulación, cortar con un dispositivo de corte en granos individuales de granulado expandido y descargar el grano de granulado de la cámara de granulación con una corriente líquida. Al respecto, la temperatura de la placa perforada atemperada está preferiblemente entre 150 y 280°C.
- Para impedir una formación no controlada de espuma en el fundido de polímero en la cámara de granulación y producir un granulado uniforme en espuma, es ventajoso aplicar a la cámara de granulación una presión que está por encima de la presión ambiente. Además, es particularmente ventajoso inundar la cámara de granulación con un líquido, de modo que el fundido termoplástico de polímero que contiene agente propelente es comprimido directamente en el líquido. Preferiblemente, el líquido usado en la cámara de granulación es agua.
- Cuando debiera fabricarse un grano de granulado expandido con una piel cerrada, preferiblemente se atraviesa la cámara de granulación con un líquido que está atemperado a una temperatura en el intervalo de 10 a 60°C y cuya presión esta 0,7 a 20 bar por encima de la presión ambiente, en la que la presión y la temperatura del líquido en la cámara de granulación así como la temperatura de la placa perforada son elegidas de modo que el grano granulado en el líquido que está bajo presión se expande por el agente propelente físico presente de forma que los granos de granulado expandido surgen con una piel cerrada.
- La presión necesaria para la granulación en el dispositivo de granulación en la máquina de procesamiento de polímero así como la temperatura necesaria del producto fundido, dependen del elastómero que va a ser procesado así como de las sustancias auxiliares usadas y el agente propelente físico usado. Además, la presión necesaria y la temperatura necesaria dependen de la relación mutua de mezcla de los componentes en el elastómero.
- En la cámara de granulación se moldea el polímero comprimido a través de la placa perforada atemperada hasta dar cuerdas, que son desmenuzadas con un dispositivo de corte en granos individuales de granulado que se expanden. El dispositivo de corte puede ser operado por ejemplo como un cuchillo de rápida rotación. La forma del grano surgido de granulado depende por un lado de la forma y el tamaño de las aberturas de la placa perforada, por otro lado la forma depende de la presión con la cual se comprime el producto fundido a través de las perforaciones de la placa perforada y la velocidad del dispositivo de corte. Preferiblemente, la presión de compresión, la velocidad del dispositivo de corte y el tamaño de las aberturas en la placa perforada, son elegidos de modo que la forma del grano de granulado es esencialmente esférica. La asociación entre número de cuchillos, número de perforaciones y número de revoluciones del cuchillo, es conocida por los expertos.
- Los granos de granulado son descargados de la cámara de granulación por ejemplo con ayuda del líquido atemperado que fluye a través de la cámara de granulación. Al respecto la presión y la temperatura del líquido atemperado son elegidas de modo que la cuerda de polímero/grano de granulado se expanden de manera controlada debido al agente propelente físico presente y se genera una piel cerrada en la superficie del grano granulado.

Junto con el líquido atemperado, el granulado fluye por ejemplo a un secador, donde es separado del líquido. El granulado expandido listo puede ser recolectado en un recipiente, mientras el líquido es filtrado y conducido mediante una bomba de presión nuevamente a la cámara de granulación.

5 Mediante la granulación en un líquido que está bajo presión con temperatura controlada de líquido, se evita que el fundido de polímero que tiene agente propelente se expanda de manera no controlada, sin que se forme una piel cerrada. Concretamente tales partículas exhibirían inicialmente una densidad aparente baja, aunque rápidamente se unirían de nuevo. El resultado serían partículas no homogéneas con elevada densidad aparente. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se retarda de manera controlada la expansión del grano granulado, de modo que surgen partículas con estructura homogénea, que poseen la piel cerrada y en su interior exhiben una estructura celular. El tamaño de las celdas es inferior al 250 µm, preferiblemente inferior a 100 µm. La densidad aparente del granulado expandido está típicamente en el intervalo de 30 g/l a 350 g/l y está preferiblemente en el intervalo de 80 g/l a 140 g/l.

15 La expansión del granulado es controlada mediante el ajuste de la presión y temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación, así como el ajuste de la temperatura de la placa perforada. Si el grano granulado se expande muy rápidamente o de modo no controlado, de modo que no se forma piel cerrada, la presión del líquido en la cámara de granulación aumenta y/o baja la temperatura de líquido atemperado en la cámara de granulación. La presión más alta de líquido atemperado que rodea el grano granulado contrarresta el efecto de expansión del agente propelente físico y frena la expansión del granulado. La reducción de la temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación causa una piel más gruesa de la partícula y ofrece con ello mayor resistencia a la expansión. Para una presión de líquido muy alta o una temperatura muy baja de líquido atemperado, en relación con el agente propelente físico que va a ser usado, puede impedirse muy fuertemente o incluso prevenirse completamente una expansión del grano granulado, de modo que surge un granulado con densidad aparente muy alta. En este caso, baja la presión de líquido atemperado en la cámara de granulación y/o se eleva la temperatura del líquido atemperado.

25 En la fabricación de granulado expandido a partir del fundido de polímero que tiene agente propelente, la presión en el líquido atemperado que fluye a través de la cámara de granulación está preferiblemente entre 0,7 bar y 20 bar. Preferiblemente la presión en el líquido de granulación está entre 5 y 15 bar, de modo particular se prefiere una presión entre 10 y 15 bar.

30 Adicionalmente o de modo alternativo al ajuste de la presión y/o la temperatura de 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 forma de espuma. Si se elige una temperatura muy baja de la placa perforada atemperada y/o del líquido en la cámara de granulación, el fundido de polímero se enfría y solidifica muy rápidamente, antes de que pueda ocurrir una suficiente expansión. Se dificulta la expansión del grano granulado por el agente propelente físico presente de modo que surge un granulado con una densidad aparente muy alta. Por ello en tal caso aumenta la temperatura del líquido atemperado en la cámara de granulación y/o la temperatura de la placa perforada atemperada.

40 La temperatura del líquido en la cámara de granulación está preferiblemente entre 10 °C y 60 °C, para permitir una expansión controlada del grano granulado, en la cual se forma una piel cerrada de la espuma. Preferiblemente la temperatura del líquido está entre 25 °C y 45 °C. La temperatura de la placa perforada atemperada esta preferiblemente entre 150°C y 280°C, se prefiere una temperatura de la placa perforada entre 220°C y 260°C, de modo particular se prefiere un intervalo de temperatura de la placa perforada atemperada de 245 °C a 255 °C.

45 Una temperatura muy alta en la placa perforada conduce a una piel delgada sobre la superficie de la partícula y un posterior colapso de la superficie. Temperaturas muy bajas de la placa perforada reducen el grado de expansión y conducen a superficies de partícula muy gruesas, sin formación de espuma.

El granulado que se fabrica con el procedimiento de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un peso de partícula en el intervalo de 1 a 40 mg. La densidad del elastómero termoplástico expandido esta preferiblemente en el intervalo de 30 a 350 g/l.

50 En el marco de la presente invención, se entiende por agente propelente físico, a los agentes propelentes cuya estructura química permanece sin modificación en el proceso de expansión, cuyo estado de agregación puede cambiar en el proceso de expansión y que para la expansión están presentes en forma gaseosa. Por ejemplo, se describen agentes propelentes en Thermoplastic Foam Processing Principles and Development, editado por Richard Gendron, CRC Press, 2005.

55 En una forma preferida de realización, el agente propelente físico contiene dióxido de carbono, nitrógeno o una

mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno. Para ello puede usarse cualquier mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono. Sin embargo, se prefiere usar como agente propelente una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno, que contenga 50 % en peso a 100 % en peso de dióxido de carbono y 0 % en peso a 50 % en peso de nitrógeno. De modo alternativo o adicionalmente, el agente propelente puede contener también un agente propelente orgánico, por ejemplo alcanos, hidrocarburos halogenados o una mezcla de estas sustancias. Para ello son adecuados como alcanos por ejemplo etano, propano, butano o pentano. El uso como agente propelente de solamente CO₂ y/o N₂ así como su combinación sin adición de otros agentes propelentes, es particularmente ventajoso puesto que son gases inertes, que no son combustibles, de modo que en la producción no surgen atmósferas con capacidad de explosión. Por ello no son necesarias costosas precauciones de seguridad y se reduce fuertemente el potencial de peligro en la fabricación. Así mismo, es ventajoso que no se requiera tiempo de almacenamiento del producto para la evaporación de las sustancias combustibles volátiles.

Surgen otras ventajas cuando al fundido de polímero que tiene agente propelente se agregan adicionalmente como reactivos adicionales 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 politetrafluoroetileno finamente dividido, en cada caso individualmente o también en cualquier mezcla. De modo particular se prefiere talco como agente de formación de núcleo. La cantidad 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. Al respecto, el agente de formación de núcleo puede ser añadido en la primera etapa o en la segunda etapa.

La adición del agente propelente físico puede ser ejecutada en la máquina de procesamiento de polímero, por ejemplo mediante una válvula de inyección por medio de una unidad de dosificación de gas o de líquido, dependiendo del estado de agregación del propelente físico.

El elastómero termoplástico, a partir del cual se fabrica el granulado expandido, es elegido por ejemplo de entre elastómeros termoplásticos de poliéster, por ejemplo poliésteres o poliésteres, copoliamidas termoplásticas, por ejemplo polietercopoliamidas, o copolímeros de bloque de estireno, por ejemplo copolímeros de bloque de estireno-butadieno. En particular el elastómero termoplástico preferido es un poliuretano termoplástico.

Aparte de los monómeros y/u oligómeros que reaccionan para dar el elastómero termoplástico, pueden añadirse otros reactivos. Mediante la adición de otros reactivos se ajustan las propiedades físicas o químicas del elastómero. Adicionalmente, como otro reactivo puede agregarse dado el caso también un catalizador, con el cual se cataliza la reacción de los monómeros y/u oligómeros hasta dar polímeros.

Por ejemplo, pueden elegirse otros aditivos de entre agentes de formación de núcleo, sustancias con actividad superficial, materiales de relleno, agentes ignífugos, por ejemplo sistemas que contienen fósforo, agentes de formación de semilla, estabilizantes contra la oxidación, otros estabilizantes adicionales como por ejemplo contra la hidrólisis, luz, calor o decoloración, agentes de refuerzo y plastificantes, lubricantes y sustancias auxiliares para retiro del molde, colorantes y pigmentos así como cualquier mezcla de estas sustancias. Cuando se usan materiales de relleno, éstos pueden ser polvos o sustancias fibrosas orgánicas y/o inorgánicas, así como mezclas de ellos. El promedio de diámetro de partícula o, para materiales de relleno en forma de fibra, la longitud de la fibra debería estar en el intervalo del tamaño de la celda o menor. Se prefiere un promedio de tamaño de partícula o un promedio de longitud de la fibra en el intervalo de 0,1 a 100 µm, preferiblemente en el intervalo de 1 a 50 µm.

Cuando se usa un poliuretano termoplástico, entonces el poliuretano termoplástico puede ser cualquier poliuretano termoplástico conocido por los expertos. Los poliuretanos termoplásticos y su procedimiento de fabricación han sido ya descritos muchas veces, por ejemplo en Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, Kunststoffhandbuch, volumen 7, "Polyurethane", editorial Carl Hanser, Múnich, Viena, 1993.

En una forma preferida de realización, el poliuretano termoplástico es preparado mediante reacción 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 como monómeros u oligómeros y dado el caso agentes de alargamiento 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 se añade a la mezcla además por lo menos un regulador de cadena, un catalizador y dado el caso por lo menos una sustancia de relleno, sustancia auxiliar y/o aditivo.

Para la preparación de poliuretanos termoplásticos se requiere en cada caso una mezcla de isocianatos y compuestos reactivos frente a los isocianatos. La otra adición de agente de alargamiento de cadena, regulador de cadena, catalizadores, sustancias de relleno, sustancias auxiliares y/o aditivos es opcional y puede ocurrir individualmente o en todas las variaciones posibles.

En formas preferidas de realización, como isocianatos orgánicos se usan isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. De modo particular preferiblemente se usan diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Son

ejemplos de diisocianatos preferidos trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, heptametilendiisocianato, octametilendiisocianato; 2-metilpentametilendiisocianato-1,5; 2-etilbutilendiisocianato-1,4; pentametilendiisocianato-1,5; butilendiisocianato-1,4; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano; 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; 1,4-ciclohexanodiisocianato; 1-metil-2,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,6-ciclohexanodiisocianato, 2,2'-dicrohexilmetanodiisocianato, 2,4'-dicrohexilmetanodiisocianato, 4,4'-dicrohexilmetanodiisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato; 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato; 1,5-naftilendiisocianato; 2,4-tolulendiisocianato; 2,6-tolulendiisocianato; difenilmetanodiisocianato; 3,3'-dimetildifenil-diisocianato; 1,2-difeniletanodiisocianato y fenilendiisocianato.

10 Aparte del isocianato, la masa termoplástica moldeada está constituida por un compuesto con por lo menos dos grupos que contienen hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato. Para ello, el grupo que tiene hidrógeno reactivo frente a los grupos isocianato es preferiblemente un grupo hidroxilo. De modo particularmente preferido, el compuesto con por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno reactivo frente a los grupos isocianato es elegido de entre polieterol, poliesterol y policarbonatodiol. Aquí comúnmente los poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatodiolos se resumen bajo el concepto "polioles".

Preferiblemente el poliuretano termoplástico es preparado a partir de polieteralcohol. Para ello se usa de modo particularmente preferido polieterdiol. Un polieterdiol particularmente preferido es politetrahidrofurano. Preferiblemente se usan los polieteralcoholes, por ejemplo el politetrahidrofurano, con un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol. Los polieteralcoholes son usados individualmente o también como mezcla de diferentes polieteralcoholes.

En una forma de realización alternativa, para la preparación del poliuretano termoplástico se usa un poliesteralcohol. En una forma preferida de realización, para ello se usa un poliesterdiol. Un poliesterdiol preferido es preparado a partir de ácido adípico y butano-1,4-diol. Las formas preferidas de realización de los poliesteralcoholes exhiben un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol.

25 En formas más preferidas de realización los polioles usados 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 en particular de 0,8 kg/mol a 4 kg/mol. En formas más preferidas de realización, los polioles exhiben un promedio de funcionalidad de 1,8 a 2,3, más preferiblemente de 1,9 a 2,2 y en particular de 2. En una forma particularmente preferida de realización, el polioliol es un poliesteralcohol, preferiblemente sintetizado a partir de politetrahidrofurano y en una forma más preferida de realización tiene un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol.

35 Cuando para la preparación del poliuretano termoplástico se usan agentes de alargamiento de cadena, entonces preferiblemente estos son compuestos alifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos, que en formas más preferidas de realización tienen un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol. Los agentes de alargamiento de cadena son por ejemplo compuestos con dos grupos funcionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileo, en particular butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono y los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles. En otras formas de realización para la preparación del poliuretano termoplástico se usan mezclas de agentes de alargamiento de cadena.

40 Cuando se usan reguladores de cadena, entonces estos exhiben comúnmente un peso molecular de 0,03 kg/mol a 0,5 kg/mol. Los agentes reguladores de cadena son compuestos, que exhiben sólo un grupo funcional respecto a los isocianatos. Son ejemplos de reguladores de cadena los alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales, preferiblemente metilamina y/o polioles monofuncionales. Mediante los reguladores de cadena puede ajustarse de manera focalizada el comportamiento de fluidez de las mezclas, a partir de los componentes individuales. En formas preferidas de realización, los reguladores de cadena son usados en una cantidad de 0 partes en peso a 5 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 parte en peso a 1 parte en peso, referidas a 100 partes en peso del compuesto con por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno reactivo con grupos isocianato. Los reguladores de cadena son usados como complemento de los agentes de alargamiento de cadena, o en lugar de estos.

45 En otras formas de realización, para la preparación del poliuretano termoplástico se usa por lo menos un catalizador, el cual acelera en particular la reacción entre los grupos isocianato de los diisocianatos y los compuestos reactivos frente a los isocianatos, preferiblemente grupos hidroxilo, el compuesto con por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno reactivos con grupos isocianato, el regulador de cadena y el agente de alargamiento de cadena. En formas preferidas de realización, el catalizador es elegido de entre el grupo de aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y sustancias similares. En formas más preferidas de realización, el por lo menos un catalizador es elegido de entre el grupo de compuestos orgánicos metálicos y se mencionan a modo de ejemplo ésteres de ácido titánico, 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 dialquilestaño de un

ácido carboxílico alifático como dibutil estañodiacetato, dibutil estañodilaurato o similares.

En algunas formas de realización, los catalizadores son usados individualmente, en otras formas de realización se usan mezclas de catalizadores. En una forma preferida de realización, como catalizador se usa una mezcla de catalizadores en cantidades de 0,0001 % en peso a 0,1 % en peso, referidas al compuesto con por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno que son reactivos con grupos isocianato, preferiblemente el compuesto con varios grupos hidroxilo.

Como sustancias auxiliares y/o aditivos pueden usarse por ejemplo agentes protectores contra la hidrólisis y agentes ignífugos. Otros aditivos y sustancias funcionales pueden ser tomados de trabajos estándar como por ejemplo de Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, Kunststoffhandbuch, volumen 7 "Polyurethane", editorial Carl Hanser, Múnich, Viena, 1993, ya mencionado anteriormente.

Aparte de los catalizadores, pero también sin el uso de catalizadores, para la preparación del poliuretano termoplástico pueden añadirse a los isocianatos y el compuesto con por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno reactivo con grupos isocianato, también agentes protectores contra la hidrólisis, por ejemplo polímeros y carbodiimidas de bajo peso molecular.

En otra forma de realización, el poliuretano termoplástico puede contener un compuesto de fósforo.

Para el ajuste de la dureza Shore del poliuretano termoplástico, los compuestos con por lo menos dos grupos que tienen hidrógenos reactivos con grupos isocianato y el agente de alargamiento de cadena pueden variar en relaciones molares relativamente amplias. En formas preferidas de realización, la relación molar de los compuestos con por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno reactivos con grupos isocianato al agente de alargamiento de cadena usado en total, se comporta como 10:1 a 1:10, preferiblemente 5:1 a 1:8, más preferiblemente como 1:1 a 1:4, en la que con contenido creciente de agente de alargamiento de cadena, aumenta la dureza del poliuretano termoplástico. Se prefieren durezas Shore de A44 a D30, de modo particular se prefieren de A62 a A95, en particular de A62 a A85. Las durezas Shore son determinadas según DIN 53505 en el poliuretano termoplástico compacto, es decir no expandido.

En formas más preferidas de realización, la reacción hasta dar poliuretano termoplástico ocurre con razones corrientes. La razón está definida por la relación de los grupos isocianato del diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifático usados en total en la reacción, a los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los hidrógenos activos del compuesto con por lo menos dos grupos que tienen hidrógenos reactivos con grupos isocianato y el agente de alargamiento de cadena. Para una razón de 100 existe un grupo isocianato del diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifático para un átomo activo de hidrógeno, es decir una función reactiva frente a los isocianatos, del compuesto con por lo menos dos grupos que tienen hidrógeno reactivo con grupos isocianato y del agente de alargamiento de cadena. Para razones por encima de 100 están presentes más grupos isocianato que grupos reactivos frente a isocianatos, por ejemplo grupos hidroxilo.

En formas de realización particularmente preferidas, la reacción para dar el poliuretano termoplástico ocurre para una razón entre 60 y 120, más preferiblemente para una razón entre 80 y 110.

Adicionalmente, las masas termoplásticas moldeadas pueden contener dado el caso por lo menos un aditivo. Al respecto, se entienden como aditivos materiales de relleno, sustancias auxiliares y aditivos así como los reguladores de cadena, agentes de alargamiento de cadena y catalizadores descritos previamente. Al respecto, los aditivos pueden ser usados en cualquier mezcla. La fracción de los aditivos en la masa total de las masas termoplásticas moldeadas está preferiblemente en 0 a 80 % en peso.

De acuerdo con la invención, las materias primas usadas para la preparación del poliuretano termoplástico son añadidas a la primera etapa de la máquina de procesamiento de polímeros. Al respecto, la adición puede ocurrir en una posición de adición común en la entrada de la máquina de procesamiento de polímeros o en varias posiciones de adición, que están dispuestas distribuidas a lo largo de la máquina de procesamiento de polímeros, en particular de la máquina de pistón de tornillo. Se prefiere agregar primero los monómeros y/u oligómeros así como dado el caso el catalizador necesario, y en una posición posterior los otros aditivos para el ajuste de las propiedades del polímero, después de que ya por lo menos una parte de los monómeros y/u oligómeros ha reaccionado hasta dar polímeros.

Una máquina adecuada para el procesamiento de polímeros, que puede ser usada para la fabricación del granulado expandido, es por ejemplo un extrusor de tornillo doble. La longitud del extrusor de tornillo doble es elegida de modo que después de la reacción de los monómeros y/u oligómeros hasta dar el polímero, puede ocurrir un ajuste de presión. Para ello, es particularmente ventajoso cuando se elige la longitud de modo que la presión a lo largo de una longitud de por lo menos 15 L/D, en la que L/D describe la relación de longitud a diámetro, puede ser ajustada antes del final de la segunda etapa. Mediante por lo menos un elemento de transporte o de amasado

que retiene, preferiblemente uno a tres elementos de transporte o elementos de amasado que retienen, pueden separarse uno de otro los ámbitos de la reacción y el ajuste de la presión. El ajuste de la presión después de la reacción de los monómeros y/u oligómeros puede ser garantizado por ejemplo mediante la naturaleza de los elementos de tornillo, los parámetros de proceso, como número de revoluciones del tornillo, y/o el uso de una bomba dentada después del extrusor. Para ello se genera una presión en el extrusor de doble tornillo de por lo menos 50 bar, preferiblemente de 60 a 100 bar por encima de la presión ambiente. En la zona en la cual prevalece esta presión, ocurre la adición del agente propelente físico, por ejemplo mediante una válvula de inyección por medio de una unidad de dosificación de gas. Después de la adición del agente propelente físico a lo largo de una longitud de por lo menos 5 L/D, preferiblemente de por lo menos 10 L/D mediante elementos de mezcla, se mezcla homogéneamente con el fundido de polímero. Para transportar el fundido cargado con agente propelente pueden preverse adicionalmente elementos de transporte en por lo menos un tornillo del extrusor de tornillo doble.

En una forma preferida de realización, en la primera etapa de la máquina de procesamiento de polímeros, se conecta un canal de producto fundido con la posición de adición para el agente propelente físico, como segunda etapa. En este caso, la segunda etapa comprende adicionalmente una bomba de producto fundido y un mezclador estático. El canal de producto fundido es por ejemplo un tubo que puede ser calentado, a través del cual fluye el fundido de polímero y en el cual puede incorporarse el agente propelente físico. Para ello, así mismo puede proveerse una válvula de inyección y para la dosificación del agente propelente usarse una unidad de dosificación de gas. Con la bomba de producto fundido se genera la presión necesaria que se requiere para comprimir el fundido de polímero después de la adición del agente propelente físico, a través del mezclador estático y la herramienta de granulación. Al respecto, la bomba de producto fundido puede encontrarse bien sea entre el canal de producto fundido y el mezclador estático o de modo alternativo entre la primera etapa y el canal de producto fundido. Cuando la bomba de producto fundido está ubicada entre el canal de producto fundido y el mezclador estático, es necesario diseñar la primera etapa de modo que en la primera etapa, en la reacción de los monómeros y/u oligómeros hasta dar polímeros, se genere una presión y además que la presión sea suficiente para transportar el fundido de polímero también a través del canal de producto fundido. Para ello, es necesario además conectar el canal de producto fundido sea directamente o mediante una conducción de tubería, a la primera etapa.

El mezclador estático es usado para distribuir de manera homogénea el agente propelente físico en el fundido de polímero. Preferiblemente el mezclador estático es calentado para evitar que el fundido de polímero solidifique y está construido por ejemplo de elementos de mezcla, que exhiben una longitud de movimiento de por lo menos 1 L/D, preferiblemente una longitud de por lo menos 5 L/D y están diseñados de modo que el tiempo de residencia del fundido de polímero es mayor a 0,5 segundos, preferiblemente mayor a 3 segundos.

Al extrusor de tornillo doble o el mezclador estático se conecta entonces un sistema adecuado para la fabricación del granulado, en particular un dispositivo de granulación.

Ejemplos

35 Ejemplo 1

Con una separación de 6 L/D del comienzo de la parte de proceso de un extrusor ZSK43 de dos tornillos de la compañía Coperion GmbH como extrusor de reacción, se dosificaron para la mezcla y síntesis de un poliuretano termoplástico 2 mol de 4,4'-difenilmetanodisocianato, 1 mol de politetrametilenglicol con una masa molar de 1000 g/mol, 1 mol de 1,4-butanodiol así como 0,2 partes en peso de talco como agente de formación de núcleo y 30 ppm de dioctoato de estaño (II) como catalizador, se mezclaron a una temperatura entre 180 y 220°C y se llevaron a reacción. La separación de 6 L/D es elegida para evitar que el monómero que fluye de vuelta llegue a la transmisión. El monómero que retorna de vuelta es tomado nuevamente por el tornillo y llevado al dispositivo de transporte.

Desde el extrusor de reacción se transfiere la mezcla de reacción a un extrusor ZSK92 de dos tornillos de la compañía Coperion GmbH, como extrusor principal. La entrada del extrusor principal se encuentra a la distancia de 6 L/D del comienzo de la parte de proceso. En el extrusor principal se promueve adicionalmente la reacción a temperaturas en el intervalo de 200 a 240°C. Con una distancia de 15 L/D antes del extremo del extrusor principal se inyectan en el fundido de polímero como agente propelente físico, 0,2 parte en peso de nitrógeno y 1,5 partes en peso de dióxido de carbono, por medio de estaciones de dosificación de gas. Mediante una bomba de producto fundido se comprime el fundido de polímero que tiene agente propelente, a través de una placa perforada atemperada a 200°C a una cámara de granulación atravesada por agua. El diámetro de las perforaciones en la placa perforada es de 1,8 mm. Mediante un cuchillo rotativo en la cámara de granulación se corta el fundido de polímero en la placa perforada, en granos de granulado con un peso de partícula de 20 mg. Los granos de granulado son descargados con el agua, que exhibe una presión de 10 bar y una temperatura de 30°C, de la cámara de granulación y son transportados a un secador centrífugo. En el secador centrífugo se separan del agua los granos de granulado, y se secan. La densidad aparente del granulado expandido así fabricado es de 140 g/l.

Ejemplo 2

5 Se preparó un poliuretano termoplástico como en el Ejemplo 1. Sin embargo, a diferencia del Ejemplo 1 como agente propelente físico se usaron 0,2 parte en peso de nitrógeno y 2 partes en peso de dióxido de carbono. El diámetro de las perforaciones en la placa perforada fue 2,4 mm. El agua que atraviesa la cámara de granulación tenía una presión de 5 bar y una temperatura de 20°C. Los granos de granulado fabricados de esta forma tienen un peso de partícula de 32 mg y la densidad aparente del granulado así fabricado es 120 g/l.

Ejemplo 3

10 Para la preparación del poliuretano termoplástico se usaron las mismas sustancias de partida que en el Ejemplo 1. A diferencia del Ejemplo 1, como agente propelente físico se usaron 0,3 parte en peso de nitrógeno y 2,5 partes en peso de dióxido de carbono. Al extrusor principal se conecta un canal de producto fundido, en el cual se inyecta el agente propelente físico. El canal de producto fundido es seguido por la bomba de producto fundido, mediante la cual se comprime como agregado de dispersión el fundido de polímero que contiene el agente propelente físico, en un mezclador estático atemperado a 240°C. Al mezclador estático se conecta una placa perforada, que exhibe perforaciones con un diámetro de 1 mm, y mediante la cual se comprime el fundido de polímero en una cámara de granulación. Se ajustó un peso de partícula de 5 mg del granulado así fabricado. El agua que atraviesa la cámara de granulación tenía una presión de 20 bar y una temperatura de 35°C. La densidad aparente del granulado así fabricado es de 100 g/l.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de elastómero termoplástico expandido, que comprende las siguientes etapas:
 - (a) adición de monómeros y/u oligómeros y dado el caso otros reactivos usados para preparación del elastómero termoplásticos, en una primera etapa de una máquina de procesamiento de polímeros,
 - (b) mezcla de los monómeros y/u oligómeros así como los otros reactivos dado el caso añadidos y reacción de los monómeros y/u oligómeros hasta dar un fundido de polímero, en la primera etapa de la máquina de procesamiento de polímeros,
 - (c) conducción del fundido de polímero a una segunda etapa de la máquina de procesamiento de polímeros y adición de un agente propelente físico así como dado el caso otros reactivos, para obtener un fundido de polímero que tiene agente propelente,
 - (d) moldeo del fundido de polímero que tiene agente propelente hasta dar un elastómero termoplástico expandido.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la máquina de procesamiento de polímeros es una máquina de pistón de tornillo.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la primera etapa de la máquina de pistón de tornillo y la segunda etapa de la máquina de pistón de tornillo son secciones de un extrusor.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la primera etapa de la máquina de pistón de tornillo es un primer extrusor de un extrusor en tándem y la segunda etapa de la máquina de pistón de tornillo es un segundo extrusor del extrusor en tándem.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la segunda etapa de la máquina de procesamiento de polímeros comprende una bomba de producto fundido, dado el caso con una criba de producto fundido o un mezclador estático.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el elastómero termoplástico expandido es un granulado expandido.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque para la fabricación del granulado, en la etapa (d) el fundido de polímero es comprimido a través de una placa perforada que está atemperada a una temperatura en el intervalo de 150 a 280°C, se corta con un dispositivo de corte el fundido de polímero comprimido a través de la placa perforada atemperada, en granos individuales de granulado que se expanden y con una corriente líquida se descargan de la cámara de granulación los granos de granulado.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la cámara de granulación es atravesada por un líquido, que está atemperada a una temperatura en el intervalo de 10 a 60°C y cuya presión es 0,7 a 20 bar por encima de la presión ambiente.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el granulado expandido exhibe un peso de partícula en el intervalo de 1 a 40 mg.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el agente propelente contiene dióxido de carbono, nitrógeno o una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el agente propelente contiene de 50 % en peso a 100 % en peso de dióxido de carbono y de 0 % en peso a 50 % en peso de nitrógeno y ningún otro agente propelente.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el agente propelente contiene un agente propelente orgánico elegido de entre alcanos, hidrocarburos halogenados o una mezcla de estas sustancias.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el elastómero termoplástico es un poliuretano termoplástico.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el elastómero termoplástico expandido exhibe una densidad en el intervalo de 30 a 350 g/l.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el elastómero termoplástico expandido exhibe una piel cerrada.