

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 157**

51 Int. Cl.:

C08J 9/18	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)
C08J 9/14	(2006.01)
C08J 9/232	(2006.01)
C08J 9/236	(2006.01)
B29C 44/34	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2014 PCT/EP2014/070727**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15052019**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14780809 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3055352**

54 Título: **Procedimiento para la producción de partículas de espuma de poliéster expandidas**

30 Prioridad:

09.10.2013 EP 13187895

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

31.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KEPPELER, UWE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 652 157 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 producción de partículas de espuma de poliéster expandidas

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de partículas de espuma expandidas a partir de un granulado, que contiene mezcla de poliéster compuesta por:

5 a) del 50 al 99 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de un poliéster biológicamente degradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y dioles alifáticos, y

b) del 1 al 50 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de poli(ácido láctico),

que comprende las siguientes etapas:

(i) producir una suspensión que contiene un granulado de la mezcla de poliéster en un medio de suspensión,

10 (ii) impregnar el granulado contenido en la suspensión de la etapa (i) con al menos un agente expansivo físico, para obtener un granulado cargado con agente expansivo en suspensión, calentándose la mezcla con agitación hasta la temperatura de relajación TIM y

(iii) despresurizar la suspensión obtenida en la etapa (ii) después de transcurrir el tiempo de espera, para obtener partículas de espuma expandidas,

15 caracterizado por que se procede en un agente de suspensión que contiene agua, el agente expansivo se añade en la etapa i o en la etapa ii durante la fase de calentamiento o inmediatamente después de la fase de calentamiento y en la etapa ii la suspensión después del calentamiento se mantiene durante 3 a 100 minutos a una temperatura en el intervalo de TIM menos 5 °C hasta la TIM más 2 °C, y la temperatura de relajación se encuentra en el intervalo de 100 a 140 °C.

20 Las espumas de plásticos son sustancias producidas artificialmente con estructura celular a lo largo de todo su volumen y tienen una densidad menor que el material compacto a partir de las que produjeron. Mediante la combinación, con frecuencia única, de sus propiedades mecánicas, a pesar de las densidades menores, crece cada vez más su importancia como material de construcción ligero. Mediante las conductividades térmicas, con frecuencia muy bajas, algunas espumas tienen una importancia considerable como material aislante.

25 Después del empleo de espumas de plástico, la eliminación de desechos está unida en parte con problemas. Además del reciclado energético, es con frecuencia posible también un reciclado de materiales. Sin embargo, sería deseable una degradabilidad biológica por ejemplo, en una instalación de elaboración de compost.

Las espumas a base de poliéster se conocen por distintas publicaciones. Habitualmente, las espumas de este tipo se producen mediante un procedimiento de extrusión.

30 Una desventaja de este procedimiento es que con el mismo, en general, solo pueden producirse formas sencillas, tales como bloques, placas y láminas (láminas de espuma). A menudo, con este procedimiento está limitado también el grosor máximo con el que pueden producirse los bloques. Por el contrario, mediante el uso de partículas de espuma pueden producirse piezas moldeadas prácticamente de cualquier geometría.

35 El documento WO 2008/130226 describe por ejemplo la producción de partículas de poli(ácido láctico) expansibles, que están recubiertas con aditivos especiales, y partículas de espuma que pueden obtenerse a partir de las mismas. En este caso se emplean procedimientos de extrusión. Las piezas moldeadas producidas a partir de las mismas, sin embargo, no son siempre adecuadas en cuanto a sus propiedades mecánicas para aplicaciones que requieren altas resistencias a la tracción y tensión de compresión.

40 Los problemas descritos pueden eludirse con los denominados procedimientos de autoclave, tal como se describe por ejemplo en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A11 1988. La especificación de requisitos en cuanto a las partículas de espuma producidas con esto o en cuanto a las piezas moldeadas resultantes de ello puede ser bastante diferente en función del campo de aplicación. No obstante, para la idoneidad del procedimiento para distintos materiales, pueden definirse requisitos mínimos comunes. Estos son:

45 • La producibilidad de partículas de espuma sobre una zona de densidad aparente amplia, debiendo ser alcanzable en particular una densidad de polvo aplicado lo más baja posible independientemente de la geometría de las partículas y el tamaño. Un bajo peso de las piezas moldeadas resultantes lleva a ahorros en el coste.

- La producibilidad de las partículas de espuma con una distribución del tamaño de partícula DTP lo más baja posible dentro de un lote con el mayor rendimiento posible.
- Partículas de espuma con estructura de espuma principalmente de célula cerrada. Esto lleva a una buena procesabilidad con aparatos automáticos de piezas moldeadas comercialmente disponibles en el procedimiento de carga bajo presión y a una baja absorción de agua.
- Impregnación completa de las partículas de polímero para dar partículas de espuma sin núcleo compacto. (Sin perjudicar las propiedades mecánicas así como la háptica de las piezas moldeadas resultantes).

5

10

Para cumplir estos requisitos, pueden variarse numerosos parámetros en el procedimiento de autoclave. Estos son, entre otros, el medio de suspensión, el tipo de agente expansivo y su concentración, la curva de calentamiento y la temperatura de impregnación (TIM). A este respecto, los parámetros especialmente adecuados o una combinación de parámetros especialmente adecuada no pueden aplicarse de un material a otro.

15

El documento WO 00/68303 describe en general la producción de partículas de polímero expandido a base de poliésteres saturados biodegradables en un procedimiento de autoclave. En este sentido, como medio de suspensión se usa preferentemente etilenglicol y glicerol con una densidad entre 1,1 y 1,25 g/cm³. Este procedimiento puede no convencer siempre por completo en cuanto al modo de proceder, la capacidad de proceso y el perfil de propiedades de las partículas de espuma expandidas accesibles con el mismo.

20

El documento EP 1683828 describe la producción de partículas de polímero expansibles a base de mezclas de diferentes poli(ácidos lácticos) en un procedimiento de autoclave. En este caso se seleccionan temperaturas de impregnación muy bajas y tiempos de impregnación de varias horas. Estas partículas de polímero expansibles se espuman a continuación en una etapa posterior para dar partículas de polímero expandidas.

25

El documento EP 1378538 describe esferas expandidas a base de mezclas de poli(ácido láctico) semicristalino y amorfo, conteniendo las esferas al menos un 50 % de poli(ácido láctico). También en este caso se seleccionan temperaturas de impregnación muy bajas y tiempos de impregnación de varias horas. Se ha descubierto ahora un procedimiento de autoclave con capacidad de proceso para la producción directa de partículas de espuma expandidas a partir de un granulado, que contiene una mezcla de poliéster, compuesta por:

a) del 50 al 99 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de un poliéster biológicamente degradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y dioles alifáticos, y

b) del 1 al 50 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de poli(ácido láctico),

que comprende las siguientes etapas:

30

(i) producir una suspensión que contiene un granulado de la mezcla de poliéster en un medio de suspensión,

(ii) impregnar el granulado contenido en la suspensión de la etapa (i) con al menos un agente expansivo físico, para obtener un granulado cargado con agente expansivo en suspensión, calentándose la mezcla con agitación hasta la temperatura de relajación TIM y

35

(iii) despresurizar la suspensión obtenida en la etapa (ii) después de transcurrir el tiempo de espera, para obtener partículas de espuma expandidas,

40

caracterizado por que se procede en un agente de suspensión que contiene agua, el agente expansivo en la etapa i o en la etapa ii se añade durante la fase de calentamiento o inmediatamente después de la fase de calentamiento y en la etapa ii la suspensión después del calentamiento se mantiene durante 3 a 100 minutos a una temperatura en el intervalo de TIM menos 5 °C hasta la TIM más 2 °C, y la temperatura de relajación se encuentra en el intervalo de 100 a 140 °C.

Con este procedimiento pueden producirse las partículas de espuma expandidas con capacidad de proceso sin los problemas descritos anteriormente que reúnen los requisitos mínimos descritos anteriormente. Las partículas de espuma pueden procesarse de manera sorprendentemente sencilla para dar piezas moldeadas que presentan excelentes propiedades mecánicas en cuanto a la resistencia a la tracción y tensión de compresión t.

45

A continuación se describe en detalle la invención.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de partículas de espuma expandidas, son adecuados granulados que contienen las mezclas de poliéster a, b mencionadas al principio.

El componente a es un poliéster biológicamente degradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y dihidroxicompuestos alifáticos. Estos últimos se denominan también poliésteres parcialmente aromáticos. Es común a estos poliésteres que son biológicamente degradables según la norma DIN EN 13432. Naturalmente, son adecuadas también mezclas de varios poliésteres de este tipo.

- 5 Por poliésteres parcialmente aromáticos (alifáticos-aromáticos) se entenderán de acuerdo con la invención también derivados de poliéster que contienen hasta el 10 % en moles de funcionalidades distintas de funcionalidades éster, tales como poliésteres, poliesteramidas o poliesteresteramidas y poliesteruretanos. Entre los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados figuran los poliésteres lineales, de cadena no extendida (documento WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos de cadena extendida y/o ramificados. Estos últimos se
10 conocen por los documentos mencionados al principio WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o el documento WO 98/12242, a los que se hace referencia expresamente. Se tienen en cuenta así mismo mezclas de diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Desarrollos interesantes, más recientes, se basan en materias primas renovables (véanse los documentos WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 así como WO2010/034689). En particular, por poliésteres parcialmente aromáticos se entienden productos tales como ecoflex® (BASF SE) y
15 Eastar® Bio, Origo-Bi® (Novamont).

Entre los poliésteres alifáticos preferidos y poliésteres parcialmente aromáticos especialmente preferidos figuran poliésteres que contienen como componentes esenciales:

A1) del 30 al 100 % en moles, preferentemente del 30 al 70 y en particular preferentemente del 40 al 60 % en moles, con respecto a los componentes A1) a A2), de un ácido dicarboxílico alifático o mezclas de los mismos,

- 20 A2) del 0 al 70 % en moles, preferentemente del 30 al 70 y en particular preferentemente del 40 al 60 % en moles, con respecto a los componentes A1) a A2), de un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de los mismos,

B) del 98,5 al 100 % en moles, con respecto a los componentes A1) a A2), de un componente de diol de un alcanodiol C₂ a C₁₂ o mezclas de los mismos; y

- 25 C) del 0,05 al 1,5 % en peso con respecto a los componentes A1) a A2) y B, de un compuesto o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en:

C1) un compuesto con al menos tres grupos que pueden formar éster,

C2) un isocianato difuncional o polifuncional,

C3) un epóxido difuncional o polifuncional.

- 30 Como ácidos alifáticos y los derivados correspondientes a1, se tienen en cuenta en general aquellos con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono. Estos pueden ser tanto lineales como ramificados. En principio pueden emplearse sin embargo también ácidos dicarboxílicos con un número mayor de átomos de carbono, por ejemplo con hasta 30 átomos de carbono.

- 35 A modo de ejemplo pueden mencionarse: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido α-cetoglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico (ácido del corcho), ácido diglicólico, ácido oxalacético, ácido glutámico, ácido aspártico, ácido itacónico y ácido maleico. A este respecto, los ácidos dicarboxílicos o sus derivados de formación de éster, pueden emplearse individualmente o como mezcla de dos o más de los mismos.

- 40 Preferentemente se emplean ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus derivados de formación de éster respectivos o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se emplean ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus derivados de formación de éster respectivos o mezclas de los mismos. Ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico tienen además la ventaja de que se encuentran accesibles a partir de materias primas renovables.

- 45 En particular se prefieren los siguientes poliésteres alifáticos-aromáticos: polibutilenadipatotereftalato (PBAT), polibutilensebacatotereftalato (PBSeT) o polibutilensuccinatotereftalato (PBST) y se prefieren muy especialmente polibutilenadipatotereftalato (PBAT) y polibutilensebacatotereftalato (PBSeT).

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados de formación de éster A2 pueden emplearse individualmente o como mezcla de dos o más de los mismos. De manera especialmente preferente se usa ácido tereftálico o sus derivados de formación de éster tales como tereftalato de dimetilo.

En general, los dioles B se seleccionan de entre alcanodiolos ramificados o lineales con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono, o cicloalcanodiolos con 5 a 10 átomos de carbono.

Ejemplos de alcanodiolos adecuados son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-hexanodiol, en particular etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol). Se prefieren especialmente 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol. Estos últimos tienen además la ventaja de que se encuentran accesibles como materia prima renovable. Pueden usarse también mezclas de diferentes alcanodiolos.

Por regla general se emplean del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,0 % en peso y en particular preferentemente del 0,1 al 0,3 % en peso, con respecto al peso total del poliéster, de un reticulante (C1) y/o del 0,1 al 1,0 % en peso, con respecto al peso total del poliéster, de un extensor de cadena (C2 o C3). El reticulante se selecciona preferentemente del grupo que consiste en: un isocianato polifuncional, isocianurato, oxazolina, epóxido, peróxido, anhídrido de ácido carboxílico, un alcohol al menos trifuncional o un ácido carboxílico al menos trifuncional. Como extensor de cadena se tienen en cuenta en particular isocianatos difuncionales, isocianuratos, oxazolinas, anhídrido de ácido carboxílico o epóxidos.

Los reticulantes especialmente preferidos tienen de tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo se mencionan: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol; polietertroles y glicerol, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido de ácido piromelítico. Se prefieren polioles tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerol. Por medio del componente C pueden construirse poliésteres biológicamente degradables con una viscosidad estructural. Los poliésteres biológicamente degradables pueden procesarse de más fácilmente.

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

Los poliésteres parcialmente aromáticos, preferidos, se caracterizan por un peso molecular (Mn) en el intervalo de 1000 a 100000, en particular en el intervalo de 9000 a 75000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol y un punto de fusión en el intervalo de 60 a 170, preferentemente en el intervalo de 80 a 150 °C.

Por poliésteres alifáticos se entienden poliésteres de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como polibutilensuccinato (PBS), polibutilenadipato (PBA), polibutilensuccinatoadipato (PBSA), polibutilensuccinatosebacato (PBSSe), polibutilensebacato (PBSe) o poliesteramidas o poliesteruretanos correspondientes. Los poliésteres alifáticos se comercializan por ejemplo por las empresas Showa Highpolymers con el nombre Bionolle y por Mitsubishi con el nombre GSPIa. Desarrollos más recientes se describen en el documento WO 2010034711. Los poliésteres alifáticos preferidos son polibutilensuccinatosebacato (PBSSe) y en particular preferentemente polibutilensuccinato (PBS).

Los poliésteres alifáticos presentan, por regla general números de viscosidad según la norma DIN 53728 de 150 a 320 cm³/g y preferentemente de 150 a 250 cm³/g. La TVF (tasa de volumen en fundido) según la norma EN ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de peso) es en general de 0,1 a 70, preferentemente de 0,8 a 60 y en particular de 1 a 50 cm³/10 min. Los índices de acidez según la norma DIN EN 12634 son en general de 0,01 a 1,2 mg de KOH/g, preferentemente de 0,01 a 1,0 mg de KOH/g y en particular preferentemente de 0,01 a 0,7 mg de KOH/g. Los poliésteres pueden contener también mezclas de poliésteres alifáticos-aromáticos y poliésteres puramente alifáticos tales como por ejemplo mezclas de PBAT y PBS. Como componente b) se emplea preferentemente poli(ácido láctico) con el siguiente perfil de propiedades: una tasa de volumen en fundido (TVF a 190 °C y 2,16 kg según la norma ISO 1133) de 0,5 a 15 preferentemente de 1 a 9, de manera especialmente preferente de 2 a 8 ml/10 minutos; un punto de fusión por debajo de 180 °C; un temperatura de transición vítrea (Tg) superior a 40 °C; un contenido en agua inferior a 1000 ppm; un contenido residual de monómeros (lactida) inferior al 0,3 % y un peso molecular superior a 50.000 Dalton.

Poli(ácidos lácticos) preferidos son por ejemplo de NatureWorks® el Ingeo® 2002 D, 4032 D, 4042 D y 4043 D, 8251 D, 3251 D y 8051 D. Ingeo® 8051 D por ejemplo es un poli(ácido láctico) de la empresa NatureWorks, con las siguientes propiedades de producto: Tg: 65,3 °C, Tm: 153,9 °C, TVF: 6,9 [ml/10 minutos], Mw:186000, Mn:107000.

Las mezclas de poliéster que contienen los componentes a y b se comercializan por BASF SE con el nombre comercial ecovio®. Mediante adición del componente poli(ácido láctico) más rígido pueden adaptarse verdaderamente las propiedades de aplicación de las partículas de espuma. El componente de poliéster a) formará

sin embargo la fase continua en la mezcla para garantizar un procedimiento con capacidad de proceso. El poli(ácido láctico) es lábil a la hidrólisis en las condiciones de procedimiento, lo que se hace notar en particular cuando el poli(ácido láctico) (b) forma la fase continua.

Las mezclas de poliéster contienen:

- 5 a) del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 60 al 95 % en peso, y en particular preferentemente del 70 al 90 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de un poliéster alifático o parcialmente aromático tal como se ha descrito anteriormente, y
- b) del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso, y en particular preferentemente del 10 al 30 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de poli(ácido láctico).

- 10 Las etapas individuales (i) a (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención se describen en detalle a continuación.

La etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende producir una suspensión que contiene un granulado de la mezcla de poliéster descrita anteriormente en un medio de suspensión.

- 15 En la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea la mezcla de poliéster en forma de un granulado. El procedimiento permite el uso de un amplio intervalo de diferentes tamaños de partícula y por lo tanto también pesos de partícula. El tamaño de partícula (el peso de partícula) es sin embargo uno de los valores característicos decisivos que influyen en la elección de los parámetros de producción correctos. El peso de partícula determina el peso e influye en el tamaño de las partículas de espuma expandidas. En función de la aplicación se prefieren diferentes tamaños de partícula y densidades aparentes de las partículas de espuma.

- 20 El granulado de poliéster puede presentar diámetros medios de 0,2 a 10 mm, en particular de 0,5 a 5 mm. Este granulado preferentemente cilíndrico o redondo puede producirse mediante todos los procedimientos conocidos por el experto, en particular mediante extrusión del poliéster, opcionalmente junto con aditivos adicionales, expulsión por presión de la extrusora, opcionalmente enfriamiento y granulación. Un granulado de este tipo empleado preferentemente en la etapa (i) se denomina también "minigranulado". Las partículas individuales de un granulado de este tipo tienen en general un peso de 0,5 a 100 mg/partícula. Se prefieren partículas con un peso de partícula medio (media aritmética) de 5 a 60 mg/partícula. El documento EP 1 182 225 B1 describe un procedimiento para la producción de un granulado de polietileno, que es adecuado de manera análoga también para la producción del granulado de poliéster.

- 30 El granulado empleado preferentemente en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención, puede contener opcionalmente aditivos adicionales.

- Estos pueden ser por ejemplo agentes de nucleación, mediante los que puede influirse en la celularidad. Estos se emplean por regla general en cantidades del 0,001 al 10,0 %, preferentemente del 0,01 al 1,0 %, de manera muy especialmente preferente del 0,02 al 0,2 %, con respecto al granulado. Son adecuados, por ejemplo, talco, parafinas y/o ceras así como negro de humo, grafito y ácidos silícicos pirógenos, así mismo, zeolitas naturales o sintéticas y, bentonitas, opcionalmente modificadas, se prefiere especialmente talco.

- 35 El granulado empleado preferentemente en la etapa (i) puede contener además aditivos habituales tales como antioxidantes, estabilizadores, agentes protectores contra la llama, ceras, materiales de relleno, pigmentos y colorantes. Los aditivos adecuados son en sí conocidos por el experto y se exponen por ejemplo en el documento EP 1 514 896 A1.

- 40 El granulado, en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se suspende en un medio de suspensión adecuado. En general pueden usarse todos los medios de suspensión conocidos como adecuados por el experto, en los que está garantizado que el granulado empleado no se disuelve en los mismos. Medios de suspensión que contienen agua especialmente adecuados de acuerdo con la invención son por ejemplo agua, o mezclas de agua con del 5 al 50 % en peso, con respecto a la mezcla, de un disolvente orgánico polar, tal como por ejemplo metanol, etanol, propanoles tales como iso-propanol, glicerol, etilenglicol, o cetonas, tales como acetona, o mezclas de los disolventes orgánicos. Para obtener una suspensión lo más homogénea posible del granulado, con el menor esfuerzo de agitación posible, en el documento WO00/68303 se seleccionó preferentemente un medio de suspensión que presenta una densidad comparable a la del granulado – es decir, densidades entre 1,1 y 1,3 kg/m³. En el documento WO 00/68303 se recomienda por lo tanto usar líquidos tales como etilenglicol y glicerol con densidades entre 1,1 y 1,3 kg/m³ como medio de suspensión. Sustancias, tales como por ejemplo etilenglicol son sin embargo perjudiciales para la salud y, por encima del punto de inflamación, mezclas de vapor-aire inflamables. Se descubrió ahora sorprendentemente que en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse una mezcla acuosa o preferentemente agua como medio de suspensión, que no presenta las desventajas

mencionadas anteriormente. Sin embargo, los medios de suspensión que contienen agua no proporcionan un procedimiento con capacidad de proceso, cuando el poli(ácido láctico) b) en las mezclas de poliéster forma la fase continua. El poli(ácido láctico) b) estará contenido en las mezclas de poliéster empleadas en la etapa i, por lo tanto, en no más del 50 % en peso.

- 5 La cantidad de medio de suspensión en la suspensión se selecciona en general de modo que la relación de fases de granulado empleado en la etapa (i) con respecto a medio de suspensión asciende a $> 0,2$, preferentemente $> 0,25$. La relación de fases de granulado empleado en la etapa (i) con respecto a medio de suspensión asciende en general a $< 1,20$, preferentemente $< 1,00$, de manera especialmente preferente $< 0,80$. La relación de fases de acuerdo con la invención se refiere a la relación de granulado, medida en kilogramos, con respecto a medio de suspensión, igualmente en kilogramos. El experto conoce cómo puede ajustarse la relación de acuerdo con la invención, por ejemplo, en el caso de 500 kg de granulado en 1000 kg de agua, la relación de fases de granulado con respecto a agua asciende a 0,5.

- 15 La cantidad de granulado, que se introduce en la suspensión de acuerdo con la etapa (i), resulta de la relación de fases descrita anteriormente de granulado con respecto a medio de suspensión. Preferentemente, el granulado se suspende en agua en un reactor de agitación. A este respecto se añaden preferentemente al menos un agente auxiliar de suspensión para garantizar una distribución uniforme del granulado en el medio de suspensión.

- 20 Los agentes auxiliares de suspensión adecuados son estabilizadores inorgánicos insolubles en agua, tales como por ejemplo fosfato de tricalcio, pirofosfato de magnesio, carbonatos de metal, así mismo poli(alcohol vinílico) y tensioactivos. Estos agentes auxiliares de suspensión, en particular los estabilizadores inorgánicos insolubles en agua mencionados, se emplean habitualmente en cantidades del 0,005 al 10 % en peso, con respecto a la suspensión total. Los tensioactivos iónicos, por ejemplo dodecil-arilsulfonato de sodio, o tensioactivos no iónicos, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso tal como se describen por ejemplo en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, entrada: Surfactants", se emplean habitualmente en una cantidad de 2 a 2000 ppm, en particular de 2 a 500 ppm, con respecto a toda la suspensión. Habitualmente se emplea un compuesto insoluble en agua en combinación con una sustancia tensioactiva (tensioactivo).

En cambio, en el procedimiento de acuerdo con la invención, puede prescindirse de un estabilizador inorgánico insoluble en agua.

- 30 La etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a todas las temperaturas adecuadas. Estas temperaturas son conocidas por el experto, por ejemplo, la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a una temperatura a la que el medio de suspensión usado es líquido, por ejemplo a una temperatura de 15 a 35 °C, de manera especialmente preferente a la temperatura ambiente.

La etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende impregnar el granulado contenido en la suspensión de la etapa (i) con al menos un agente expansivo, para obtener un granulado cargado con agente expansivo en suspensión.

- 35 En la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención se trabaja por ejemplo en un recipiente de impregnación, por ejemplo en un reactor de tanque agitado. En el reactor, por ejemplo en un tanque de impregnación, se encuentra en general la suspensión de la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente como minigranulado, en agua como medio de suspensión, así como opcionalmente un agente auxiliar de suspensión. A esta suspensión se dosifica ahora preferentemente al menos un agente expansivo.

- 40 En general pueden emplearse todos los agentes expansivos conocidos por el experto. El punto de ebullición del agente expansivo se encuentra en general a presión normal entre -25 y 150 °C, en particular entre -10 y 125 °C.

- 45 El agente expansivo es preferentemente un hidrocarburo alifático lineal o cíclico, tal como metano, etano, n-propano, iso-propano, n-butano, iso-butano, pentanos, ciclopentano, hexanos y heptanos, hidrocarburos halogenados tales como diclorodifluorometano, tricloromonofluorometano, un alcohol, tal como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y n-butanol, una cetona, tal como 3,3-dimetil-2-butanona y 4-metil-2-pentanona, un éter, éster o nitrógeno, aire o dióxido de carbono. También pueden emplearse mezclas de agentes expansivos. Preferentemente, como agente expansivo se usa butano (en la práctica con frecuencia una mezcla técnica de n- e iso-butano) y como co-agente expansivo se emplea nitrógeno.

- 50 Mediante las diferentes solubilidades de los agentes expansivos en los poliésteres de acuerdo con la invención, mediante la elección del agente expansivo y la cantidad usada del agente expansivo, puede influirse en las propiedades de las partículas de espuma expandidas, en particular las densidades aparentes, la celularidad y la cristalinidad. Estas propiedades de partícula influyen a su vez en la procesabilidad posterior y las propiedades de las piezas moldeadas resultantes del procesamiento.

Preferentemente, como agente expansivo se emplean n-butano, iso-butano, la mezcla técnica ya mencionada de ambos butanos, dióxido de carbono y/o nitrógeno y en particular preferentemente n-butano o dióxido de carbono. Dióxido de carbono y/o nitrógeno pueden emplearse tal como ya se mencionó como co-agente expansivo.

5 Así mismo, el al menos un agente expansivo se emplea en general en una cantidad del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso, en cada caso con respecto al granulado. En el caso de esta cantidad de agente expansivo, se garantiza en particular una buena calidad de impregnación. El agente expansivo puede alimentarse de una vez o en porciones parciales. Un co-agente expansivo, tal como por ejemplo nitrógeno, se alimenta habitualmente a una temperatura de inicio por debajo del primer pico de fusión en la DSC de la mezcla de poliéster de acuerdo con la invención, por ejemplo a 50 °C. A este
10 respecto, se aumenta 2 - 15 bar mediante inyección del co-agente expansivo la presión interior en el reactor de impregnación.

15 El contenido del reactor se calienta en general con una tasa de calentamiento elevada, es decir > 1,5 °C/min, preferentemente > 2,0 °C/min hasta una temperatura de la suspensión de 90-110 °C. La adición de agente expansivo puede tener lugar a este respecto antes, durante o después del calentamiento del contenido del reactor, preferentemente antes del calentamiento. El agente expansivo se añadirá sin embargo antes del inicio del tiempo de espera. La verdadera temperatura de impregnación, es decir, la temperatura a la que en la etapa (iii) tiene lugar una descompresión repentina, se encontrará próxima a la temperatura de reblandecimiento del copoliéster, por ejemplo de 30 °C por debajo a 20 °C por encima de la temperatura de fusión (punto de fusión de cristalita) del poliéster. En el
20 caso de los copoliésteres de acuerdo con la invención, la temperatura de impregnación es en general de 100 a 140 °C, preferentemente de 100 a 130 °C. En función de la cantidad y el tipo de agente expansivo, así como según el nivel de la temperatura, se ajusta en el reactor cerrado una presión (presión de impregnación), que asciende en general a de 10 a 40 bar de sobrepresión.

25 Mediante la elevada temperatura existente en las condiciones de impregnación y la sobrepresión, el agente expansivo se difunde en las partículas de granulado de los copoliésteres de acuerdo con la invención. En función del tipo y la concentración del agente expansivo, el peso de partícula, la relación de fases seleccionada así como el grado de llenado del recipiente, esto tiene lugar con diferente velocidad. Solo en el caso de una impregnación completa pueden obtenerse, sin embargo, en la etapa (iii) del procedimiento, partículas de espuma con el perfil de propiedades deseado.

30 Los parámetros de impregnación seleccionados, peso de partícula, medio de suspensión, tipo y concentración del agente expansivo, relación de fases, grado de llenado del recipiente e TIM influyen en ciertos límites en la cristalinidad posterior de las partículas de espuma y por lo tanto en sus propiedades de partícula físicas así como en sus propiedades durante el procesamiento para formar una pieza moldeada. Se ha descubierto ahora que el parámetro esencial para el ajuste de la cristalinidad de las partículas de espuma es una tasa de calentamiento ralentizada 5 °C antes de alcanzar la TIM. En particular, ha resultado ser ventajosa una tasa de calentamiento media
35 de 0,05 a 1,5 °C/min, preferentemente de 0,1 a 1,0 °C/min y de manera especialmente preferente de 0,1 a 0,8 °C/min, 5 °C antes de alcanzar la TIM.

40 La tasa de calentamiento media, lenta, en el intervalo de la TIM, corresponde en la práctica a un tiempo de espera de la suspensión durante el proceso de impregnación en un intervalo de temperatura de 5 °C por debajo de la TIM y 2 °C por encima de la TIM durante un periodo de tiempo de 3 a 100 minutos, preferentemente de 5 a 50 minutos y en particular preferentemente de 15 a 40 minutos.

45 Con altas tasas de calentamiento medias (> 1,5 °C/min) o tiempos de espera por debajo de 3 minutos, no puede alcanzarse en sí a altas concentraciones de agente expansivo o mediante un aumento de la TIM, ni bajas densidades aparentes (< 300 kg/m³) ni calidades de impregnación aceptables. La homogeneidad del producto (distribución del tamaño de partícula estrecha) se empeora en parte drásticamente. Tasas de calentamiento medias aún más bajas o tiempos de espera aún más largos por encima de 100 minutos, no aportan ninguna mejora considerable y no son económicamente útiles.

50 Es objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención una distribución del tamaño de partícula estrecha dentro de un lote y una expansión completa de los granulados de partida para dar partículas de espuma. No obstante, el lote debe separarse habitualmente de material no espumado o espumado de forma incompleta con un tamiz con el ancho de malla $M = PD \cdot 1,1$, correspondiendo PD en el caso de GSA al diámetro de partícula medio y en el caso de granulado para extrusión al diámetro más largo de la superficie de corte redonda o elipsoide. En el caso de una calidad de impregnación insuficiente, el residuo del tamiz es superior al 15 %, es decir, la fracción de producto (rendimiento) <95 %%. En el caso de una homogeneidad aceptable, el residuo del tamiz es de entre el 5 % y el 15 % y en el caso de una homogeneidad adecuada, el residuo del tamiz es de <5 %, es decir el rendimiento es superior
55 al 95 %.

Las partículas estarán espumadas también para dar una estructura celular uniforme. En el caso de una estructura celular insuficiente, en el centro, en parte sin embargo también en la periferia de una partícula de espuma de la

fracción de producto del tamizado, se encuentra material compacto, o se encuentran (incluso también solo algunas) células a lo largo de todo el volumen de la partícula de espuma, con nervios celulares o paredes celulares con un grosor > 500 µm.

5 Una estructura celular aceptable significaba una impregnación completa de las partículas de polímero (estructura celular a lo largo de todo el volumen de la partícula de espuma sin núcleo compacto o los nervios celulares o paredes celulares presentan en el centro un grosor entre 150 µm y 500 µm). La envoltura exterior de la partícula de espuma es de células finas a compacta en un grosor de capa de < 500 µm.

10 En el caso de una buena estructura celular, el grosor de los nervios celulares o paredes celulares en el centro es inferior a 150 µm. La envoltura exterior de la partícula de espuma es de células finas a compacta con un grosor de capa de < 500 µm.

15 En función de la elección de los parámetros de impregnación (por ejemplo, una combinación desfavorable de concentración de agente expansivo, temperatura de impregnación y tiempo de espera), si bien las partículas pueden presentar una estructura celular adecuada, sin embargo al final de la etapa de acuerdo con la invención presentan una superficie de partícula totalmente colapsada. Esto sucede en particular cuando se prescinde de un temple. El objetivo es la producción de partículas de espuma abultadas con superficie de partícula lisa y brillante.

Al final de la etapa (ii) de acuerdo con la invención se obtiene un granulado cargado con agente expansivo en suspensión.

20 La etapa (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende la descompresión y el enfriamiento de la suspensión obtenida en la etapa (ii) mediante la puesta en contacto con un refrigerante adecuado (proceso de temple). Un proceso de temple adecuado se describe por ejemplo en el documento EP 2336225, en el que se temple mediante la adición de una cantidad determinada de refrigerante. Habitualmente, en la etapa (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención se descomprime la suspensión mediante un dispositivo adecuado. Preferentemente, la suspensión abandona el recipiente de impregnación en primer lugar a través de una válvula. Para estabilizar el chorro de descompresión y formar un flujo laminar este puede guiarse a continuación preferentemente a través de un tramo corto de un tubo de descompresión, que porta en el extremo una abertura. Mediante la longitud y el diámetro del tubo de descompresión así como el diámetro de la abertura, puede controlarse el tiempo de descompresión.

30 La suspensión puede descomprimirse directamente hasta presión atmosférica, por ejemplo 1013 mbar. Sin embargo, preferentemente se descomprime en un recipiente intermedio, cuya presión es suficiente para espumar las partículas de granulado cargadas con agente expansivo, sin embargo, puede encontrarse por encima de la presión atmosférica. Por ejemplo, se descomprime hasta una presión de por ejemplo 0,5 a 5, en particular de 1 a 3 bar de sobrepresión. Durante la descompresión puede mantenerse constante en el recipiente de impregnación la presión de impregnación generada (presión que se ha generado mediante los parámetros de impregnación seleccionados antes de la etapa de descompresión), recomprimiéndose el agente expansivo o gas inerte tal como por ejemplo nitrógeno. En cambio, es también posible y con frecuencia ventajoso, aumentar adicionalmente pocas horas antes de la descompresión la presión de impregnación generada mediante inyección de nitrógeno (presión de eyección), en general hasta 40 bar y entonces mantener así mismo constante esta presión de eyección. El aumento de la presión de eyección lleva en particular a menores densidades aparentes y a un producto más homogéneo (distribución del tamaño de partícula más estrecha). Durante la descompresión se dilata el agente expansivo contenido en el granulado, de modo que se obtienen partículas de espuma expandidas. Por lo tanto, después de la descompresión se obtiene una suspensión de partículas de espuma expandidas.

45 Durante la etapa de descompresión la suspensión puede ponerse en contacto con un refrigerante líquido adecuado (temple). La dosificación del refrigerante tiene lugar en general a través de una o varias boquillas dispuestas en forma anular poco después del dispositivo de descompresión correspondiente. Esto lleva a partículas de espuma con una piel más gruesa y de esta manera a una superficie de partícula más lisa y más brillante en comparación con una etapa de descompresión sin temple. Los productos de este tipo llevan a ventajas en el procesamiento posterior para formar piezas moldeadas y en las piezas moldeadas resultantes (superficie de pieza moldeada más lisa, más brillantes). Un proceso correspondiente se describe por ejemplo para espumas de partículas de polipropileno en el documento EP 2336225. Como refrigerante se usa preferentemente agua con una temperatura entre 5 °C y 50 °C. La relación de cantidades del refrigerante con respecto a la cantidad del agente de suspensión usado se encuentra al menos entre 0,3 y 20 y preferentemente entre 0,6 y 10.

55 Las partículas de espuma expandidas pueden separarse de manera habitual en la suspensión, por ejemplo mediante filtración, por ejemplo con un tamiz de malla o de arco o a través de una centrífuga que trabaja de forma continua. Además, opcionalmente, antes o después de la separación puede retirarse el agente de suspensión y/o agente auxiliar de suspensión aún adherido. Las partículas de espuma expandidas pueden lavarse y secarse a continuación.

En una etapa adicional, se separan por lo menos las partículas no espumadas con tamices adecuados.

Las partículas de espuma expandidas obtenidas después de la etapa (iii) presentan habitualmente una densidad aparente de 5 a 300 kg/m³, preferentemente de 30 a 200 kg/m³ y de manera especialmente preferente de 60 a 120 kg/m³.

5 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, las partículas de espuma expandidas obtenidas en la etapa (iii) (partículas de espuma expandidas S) se espuman adicionalmente para obtener partículas de espuma expandidas N con una menor densidad aparente. Esta etapa se denomina también "postespumación". Este paso adicional se emplea en particular para aprovechar la ventaja de transporte y almacenamiento de partículas de espuma con altas densidades aparentes. Una baja densidad aparente necesaria
10 puede producirse solo en caso necesario.

Los procedimientos para espumar adicionalmente las partículas de espuma expandidas S obtenidas en la etapa (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención, son conocidos por el experto y se describen a modo de ejemplo en el documento EP 1 533 335. Las partículas de espuma S pueden dotarse de un antiaglutinante opcionalmente antes de la postespumación. Esto se produce en una forma de realización preferida mediante recubrimiento. Los
15 antiaglutinantes típicos se describen así mismo en el documento EP 1 533 335.

La relación de densidad aparente de las partículas de espuma expandidas S con respecto a la densidad aparente de las partículas de espuma expandidas N postespumadas, el denominado factor de expansión, es de manera especialmente preferente de 1,2 a 3.

20 Las partículas de espuma expandidas S o N preparadas de acuerdo con la invención son principalmente de célula cerrada, teniendo lugar la determinación del porcentaje en volumen de células cerradas siguiendo la norma DIN EN ISO 4590 del 01/08/2003 y presentan en general una densidad celular (número de células/superficie) de 1 a 750 células/mm², preferentemente de 2 a 500 células/mm², en particular de 5 a 200 células/mm² y de manera especialmente preferente de 10 a 100 células/mm².

25 Las partículas de espuma expandidas S o N son por regla general por lo menos aproximadamente esféricas y presentan habitualmente un diámetro de 0,1 a 30 mm, preferentemente de 0,2 a 25 mm y en particular de 2,5 a 12 mm. En el caso de partículas de espuma no esféricas, por ejemplo, oblongas, cilíndricas o elipsoides, con él diámetro se expresa la dimensión más larga.

30 Para la caracterización de la estructura cristalina, las partículas de espuma expandidas pueden examinarse con la calorimetría diferencia de barrido (DSC) de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (versión alemana del 01/04/2013). Para ello se calientan 3 -5 mg de las partículas de espuma entre 20 °C y 200 °C con una tasa de calentamiento 20 °C/min y se determina la corriente térmica resultante en el primer pase.

En el primer pase de la DSC pueden detectarse en cada caso al menos de dos hasta cinco, habitualmente sin embargo cuatro picos endotérmicos.

35 Se ha mostrado ahora que existe una buena procesabilidad, en particular soldadura, de las partículas de espuma, cuando la suma de los picos endotérmicos (es decir en la Figura 1 la suma de las cantidades de calor correspondientes a las superficies A, B, C, D y E) da como resultado una cantidad de calor de al menos 5 J/g. Mediante la mejor soldadura puede accederse a piezas moldeadas con propiedades mecánicas mejoradas por ejemplo en el ensayo de tracción.

40 La presente solicitud se refiere también a partículas de espuma expandidas, que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Estas se diferencian de las partículas de espuma conocidas por el documento WO00/068303 en que presentan de pico doble o múltiple en la DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (versión alemana del 01/04/2013). La mayor cristalinidad de las partículas de espuma de acuerdo con la invención queda clara en la cantidad de calor endotérmica medida (mayor o igual a 5 J/g) en la DSC de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (versión alemana del 01/04/2013). A diferencia del documento EP1378538, aparecen
45 exclusivamente corrientes térmicas endotérmicas. Las partículas de espuma S o N puede dotarse de un antiestático. Esto se produce mediante recubrimiento en una forma de realización preferida.

A partir de las partículas de espuma expandidas S o N preparadas de acuerdo con la invención pueden producirse cuerpos moldeados (espumas) de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto. Por ejemplo, las partículas de espuma expandidas S o N pueden pegarse entre sí en un procedimiento continuo o discontinuo con ayuda de un
50 adhesivo, por ejemplo con adhesivos de poliuretano conocidos de la bibliografía.

Preferentemente, las partículas de espuma expandidas se sueldan entre sí sin embargo en un molde cerrado bajo la acción de calor. Para ello se cargan las partículas de espuma en el molde y, después de cerrar el molde, se

introduce vapor de agua o aire caliente, mediante lo cual las partículas de espuma se expanden adicionalmente y se sueldan entre sí para dar una espuma, preferentemente con una densidad en el intervalo de 8 a 300 kg/m³. Las espumas pueden ser productos semiacabados, por ejemplo tableros, perfiles o cintas, o piezas moldeadas acabadas con geometría sencilla o complicada. Por consiguiente, el término espuma incluye productos semiacabados de
5 espuma y piezas moldeadas de espuma.

La presente invención se refiere por lo tanto también a una espuma que contiene partículas de espuma expandidas S o N, que puede producirse, preferentemente producida, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, la presente invención se refiere a una pieza moldeada, que puede producirse, preferentemente producida, a partir de las partículas de espuma expandidas S o N que pueden producirse de acuerdo con la invención. La
10 presente invención se refiere también a una pieza moldeada, que contiene partículas de espuma expandidas S o N que pueden prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de una pieza moldeada, que comprende al menos las etapas:

1. producir partículas de espuma expandidas S o N de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención
15 mencionado anteriormente y
2. espumar las partículas de espuma S o N en un molde correspondiente para obtener una pieza moldeada.

En este procedimiento se producen en primer lugar partículas de espuma expandidas S o N de acuerdo con las etapas (i) a (iii) tal como se describió anteriormente. Opcionalmente, a partir de las partículas de espuma expandidas S pueden producirse las partículas de espuma N mediante postespumación. La etapa (2) comprende la espumación
20 de las partículas de espuma expandidas S o N en un molde correspondiente para obtener una pieza moldeada.

En una forma de realización preferida se lleva a cabo la etapa (2), al soldarse las partículas de espuma expandidas S o N en un molde cerrado bajo la acción de calor. Para ello se cargan las partículas de espuma preferentemente en el molde y, después de cerrar el molde, se introduce vapor de agua o aire caliente, mediante lo cual las partículas de espuma se expanden adicionalmente y se sueldan entre sí para dar la pieza moldeada, preferentemente con una
25 densidad en el intervalo de 8 a 350 kg/m³. La relación de la densidad de la pieza moldeada con respecto a la densidad aparente de las partículas de espuma expandidas asciende a este respecto en general a > 1,1.

En una forma de realización muy especialmente preferida, las piezas moldeadas se obtienen de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto tal como procedimientos de llenado a presión o procedimientos de compresión, el procedimiento de borde de inmersión, o procedimiento de grieta-hendidura o de acuerdo con la carga
30 de presión previa. Procedimientos correspondientes se divulgan en los documentos DE-A 25 42 453 y EP-A-0 072 499.

La presente invención se refiere también al uso de las partículas de espuma expandidas que pueden producirse de acuerdo con la invención para la producción de piezas moldeadas.

Las piezas moldeadas a partir de partículas de espuma, que se componen en un 100 % de poliésteres biológicamente degradables a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y dioles alifáticos (por
35 ejemplo poliéster A), muestran habitualmente resistencias a la tracción y a la presión adecuadas, un alto rebote y una deformación permanente suficientemente bajas así como una resistencia a la temperatura aceptable.

Para determinadas aplicaciones en el sector deportivo y de ocio, pero en particular en la industria del embalaje o automovilística así como para aplicaciones técnicas, se requieren en cambio resistencias a la presión bastante
40 elevadas con rebote reducido, lo que es equivalente a una absorción de energía elevada. Mediante la variación de la concentración del PLA empleado pueden ajustarse estos parámetros objetivo de manera controlada, de manera correspondiente al perfil de aplicación individual.

La invención se explica por medio de los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos:

Ejemplos:

45 I. Mezclas de poliéster empleadas como granulados:

En los ejemplos de acuerdo con la invención se emplearon las mezclas de poliéster enumeradas en la Tabla 1.

Materiales empleados:

Poliéster A:

5 Para la producción del poliéster se mezclaron 87,3 kg tereftalato de dimetilo, 80,3 kg de ácido adípico, 117 kg de 1,4-butanodiol y 0,2 kg de glicerol junto con 0,028 kg de ortotitanato de tetrabutilo (TBOT), ascendiendo la relación molar entre componente de alcohol y componentes de ácido 1,30. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 180 °C y se hizo reaccionar a esta temperatura durante 6 h. A continuación se aumentó la temperatura hasta 240 °C y se separó por destilación el compuesto de dihidroxi en exceso a vacío a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h. A continuación se dosificaron lentamente a 240 °C 0,9 kg de hexametilendiisocianato en el plazo de 1 h.

10 El poliéster A así obtenido presentaba una temperatura de fusión según DSC de 119 °C y un peso molecular (Mn) de 23000 g/mol así como una TVF (a 190 °C; 2,16 kg) de 3,3 g/10 min. Este poliéster A se granuló en una extrusora con granulación subacuática (GSA) para dar partículas con un peso de 40 mg (A1) y de 10 mg (A2).

i-1 Mezcla de poliéster (de acuerdo con la invención)

15 Se combinaron 88,4 kg de poliéster A, 1,9 kg de poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo® 4043D de la empresa NatureWorks LLC, 2,4 kg de carbonato de calcio, 0,1 kg de Joncryl® ADR 4368 de la empresa BASF B. V., 0,1 kg de amida de ácido erúxico, en una extrusora de tipo Werner & Pfleiderer MC-40 a una temperatura de medición de aproximadamente 220-260 °C y se granuló con una granulación subacuática (GSA) para dar partículas con un peso medio (media aritmética) de 31 mg.

Vi-2 Mezcla de poliéster (sistema comparativo)

20 Se combinaron 20 kg de poliéster A1, 80 kg de poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo® 4043D de la empresa NatureWorks LLC, en una extrusora de tipo Werner & Pfleiderer MC-40 a una temperatura de masa de aproximadamente 220-260 °C y se granuló con una granulación subacuática (GSA) para dar partículas con un peso medio (media aritmética) de 31 mg.

Tabla 1:

Mezcla de poliéster	Forma de granulado	Peso de granulado medio (rango) [mg]	Punto de fusión (DSC) [°C]	TVF ISO 1133 (190 °C; 5 kg) [ml/10 min]
i-1	GSA	31 (30-33)	115 -125 140 -155	5,0 -11,0
Vi-2	GSA	29 (27-31)	110-120 140-155	7,5-11,5

25 II. Descripción de ensayo general de las etapas (i) a (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención:

Los ensayos se llevaron a cabo con un nivel de llenado del recipiente del 80 %.

Ejemplos 1 a 5 y V6 a V9 con una relación de fases de 0,38

30 Se calentaron con agitación hasta la temperatura de impregnación (TIM) 100 partes en peso (correspondiente al 26,9 % en peso, con respecto a la suspensión total sin agente expansivo) del granulado que contiene la mezcla de poliéster i-1 o Vi-2, 265 partes en peso (correspondiente al 71,3 % en peso, con respecto a la suspensión total sin agente expansivo) de agua, 6,7 partes en peso de carbonato de calcio, 0,13 partes en peso de una sustancia tensioactiva y la cantidad correspondiente de agente expansivo (con respecto a la cantidad de granulado empleada). Entonces se inyectó nitrógeno a 50 °C a la fase líquida y se ajustó la presión interior a una presión definida previamente (por ejemplo 8 bar).

35 A continuación, se descomprime al alcanzarse la TIM y la IMP correspondiente tras cumplir el tiempo de espera a través de un dispositivo de descompresión.

Los parámetros de producción exactos del Ejemplo 1 a 5 de acuerdo con la invención así como de los Ejemplos comparativos V6 a V9 así como las propiedades de las partículas de espuma S resultantes se exponen en la Tabla 2.

40 III. Producción de las piezas moldeadas:

La producción de las piezas moldeadas tuvo lugar en un aparato automático de piezas moldeadas EPP comercialmente disponible (tipo K68 de la empresa Kurtz GmbH). Se produjo con herramientas de dimensiones 315x210x25 mm y probetas de forma rectangular de 300*200*60 mm con diferentes espesores. Las piezas moldeadas con un grosor de 60 mm se produjeron de acuerdo con el procedimiento de llenado a presión, las piezas
5 moldeadas con un grosor de 25 mm se produjeron de acuerdo con el procedimiento de llenado de grietas.

Después de la producción se almacenaron las piezas moldeadas durante 16 h a 60 °C.

Los resultados de los ensayos de piezas moldeadas se exponen en la Tabla 3.

Métodos de ensayo:

Densidad aparente

10 La determinación tuvo lugar siguiendo la norma DIN EN ISO: 2000-1. A este respecto se cargaron las partículas de espuma con ayuda de un embudo con geometría establecida (se cargaron por completo con carga a granel) en un cilindro de medición con volumen conocido, se quitó el exceso de la carga a granel con una barra de cantos rectos del cilindro de medición y se determinó el contenido del cilindro de medición mediante pesada.

15 El embudo usado tenía 40 cm de alto, tenía un ángulo de abertura de 35 °C y un orificio de salida con 50 mm de diámetro. El cilindro de medición tenía un diámetro interno de 188 mm y un volumen de 10 l.

La densidad aparente DA se calculó a partir de la masa de la carga de materias primas [kg] / 0,01 [m³].

Como densidad aparente se indicó el valor medio de 3 mediciones en kg/m.

DSC (calorimetría diferencial de barrido)

20 Realización de acuerdo con la norma ISO 11357-3 (versión alemana del 01/04/2013) con DSC Q100 de la empresa TA Instruments.

Para determinar el punto de fusión del poliéster empleado en forma de granulado se calentaron 3 - 5 mg en un primer pase entre 20 °C y 200 °C con una tasa de calentamiento de 20 °C/min, a continuación se enfrió con 10 °C/min hasta 20 °C, seguido de un ciclo de calentamiento adicional (segundo pase) con una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

25 Como punto de fusión se indicó la temperatura del pico máximo en el segundo pase.

Para la caracterización de la estructura cristalina de las partículas de espuma expandidas se calientan 3 - 5 mg entre 20 °C y 200 °C con una tasa de calentamiento de 20 °C/min y se determina la corriente térmica resultante.

Calidad de impregnación

La calidad de impregnación se determinó de acuerdo con la escala de puntuación:

30 - insuficiente

o aceptable

+ buena

La calidad de impregnación se evalúa según los tres criterios:

- homogeneidad de una carga (distribución del tamaño de partícula DTP)
- 35- calidad de la superficie de partícula
- estructura celular de las partículas.

Cada criterio se clasificó según la escala de puntuaciones anterior. La nota global de la calidad de impregnación fue la peor nota individual.

Criterio homogeneidad de una carga:

5 La carga de partículas de espuma de material no espumado o espumado de forma incompleta se determinó con un tamiz con el ancho de malla $M = PD * 1,25$ donde PD en GSA correspondía al diámetro de partícula medio y en el granulado para extrusión al diámetro más largo de la superficie de corte redonda o elipsoide. En el caso de una homogeneidad insuficiente, el residuo del tamiz era superior al 15 %, es decir la fracción de producto (rendimiento) <85 %. En el caso de una homogeneidad aceptable, el residuo del tamiz era de entre el 5 % y el 15 % y en el caso de una homogeneidad adecuada, el residuo del tamiz era de < 5 %, es decir el rendimiento era superior al 95 %.

Criterio calidad de la superficie de partícula

10 En el caso de una superficie de partícula insuficiente, la partícula se había desmoronado por completo. En el caso de una superficie de partícula aceptable, la superficie de partícula ser áspera y mate. En el caso de una superficie de partícula adecuada, la partícula estaba hinchada, la superficie era lisa y brillante.

Criterio estructura celular de las partículas:

15 En el caso de una estructura celular insuficiente, en el centro, en parte sin embargo también en la periferia de la partícula de espuma, había material compacto, o había (aunque solo algunas) células a lo largo de todo el volumen de la partícula de espuma, con nervios celulares o paredes celulares con un grosor > 500 µm.

Una estructura celular aceptable significaba una impregnación completa de las partículas de polímero (estructura celular a lo largo de todo el volumen de la partícula de espuma sin núcleo compacto o los nervios celulares o paredes celulares presentan en el centro un grosor entre 150 µm y 500 µm. La envoltura exterior de la partícula de espuma era de células finas hasta compacta con un grosor de capa de < 500 µm.

20 En el caso de una estructura celular adecuada, el grosor de los nervios celulares o paredes celulares en el centro era inferior a 150 µm. La envoltura exterior de la partícula de espuma era de células finas a compacta con un grosor de capa de < 500 µm.

Cualidad de célula cerrada

25 La determinación del porcentaje en volumen de células cerradas tuvo lugar siguiendo la norma DIN EN ISO 4590 del 01/08/2003.

Densidad celular media

30 La valoración de la estructura de espuma tuvo lugar mediante análisis óptico de imágenes con un aparato PORE!SCAN Advanced Plus de la empresa Goldlücke Ingenieurleistungen. Para ello se dividieron por la mitad en cada caso 10 partículas de espuma y se midió en cada caso una superficie de corte. En el caso de partículas de espuma no esféricas, por ejemplo, oblongas, cilíndricas o elipsoides, la división tuvo lugar en la dirección de la dimensión más larga.

La densidad celular media es la relación del número de células sobre la superficie de corte con respecto a la superficie de corte y se indica en $1/\text{mm}^2$.

El valor se asocia a una clasificación:

clasificación	densidad celular media [$1/\text{mm}^2$]
F células finas	> 100
N células normales	10 -100
G células gruesas	<10
grado de compresión GC	

35 El grado de compresión GC es la relación de densidad de pieza moldeada (densidad de PM) con respecto a la densidad aparente

ES 2 652 157 T3

(DA). GC = densidad de PM [kg/m³] / DA [kg/m³].

Deformación permanente (DP)

La deformación permanente se determinó siguiendo la norma DIN EN ISO 1856, método C. Después de retirar la probeta del dispositivo de ensayo se midió el grosor solo después de 24 h tras recuperar la probeta.

5 Almacenamiento a temperatura

Las probetas (180 x 60 x 40 mm) se colocaron en el armario térmico precalentado a la temperatura de almacenamiento correspondiente (100 °C) y se almacenó a esta temperatura durante 240 h. Valoración de las superficies / bordes tal como sigue:

10 La superficie y el canto de las probetas se valoraron durante el tiempo de almacenamiento cada 24 h de manera correspondiente a la escala de puntuaciones. Para ello se extrajeron las probetas brevemente del armario térmico.

Valoración	Puntuación
Ningún cambio	1
Desgaste de borde	2
Descomposición de borde	3
Descomposición del borde más daño de la superficie de 0 a 5 mm de profundidad	4
Descomposición del borde más daño de la superficie de 5 a 10 mm de profundidad	5
La muestra se descompone con al presionar ligeramente con el dedo pulgar	6

Las probetas se extrajeron del armario térmico cuidadosamente después de finalizar el almacenamiento a temperatura, se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 h en las condiciones ambiente y a continuación se midió el cambio dimensional con el calibre.

15 El cambio dimensional (longitud, anchura, altura) se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$CD = [(Lo - L1) / Lo] \times 100$$

CD = cambio dimensional en %

Lo = medida original

L1 = medida tras el almacenamiento en caliente

20 La resistencia a la temperatura era adecuada (ok), cuando las superficies y los bordes no presentaban ningún cambio y el cambio dimensional medio a lo largo de la longitud, anchura y altura era < 10 %.

Tabla 2:

Ejemplo	Mezcla de poliéster	Agente expansivo	Concentración de agente expansivo [%]	Inyección de N ₂ a 50 °C a presión interior [bar]	Tiempo de espera (intervalo TIM -5 °C hasta TIM +2 °C) [min]	TIM [°C]	DA [kg/m ³]	Calidad de impregnación [puntuación]	Cualidad de célula cerrada [%]	Densidad celular media [puntuación]	DSC Σ corriente térmica [J/g]
1	i-1	butano	24	8	23	105	110	+	>95	F	6,7
2	i-1	butano	24	8	20	106	81	+	>95	F	5,6
3	i-1	CO ₂	12	-	26	106	175	+	>95	N	9,57
4	i-1	CO ₂	12	-	29	107	165	+	>95	N	6,98
5	i-1	CO ₂	12	-	36	108	155	+	>95	N	5,29
V6	A1	butano	24	8	23	110	97	+	>95	G	
V7	Vi-2	butano	24	8	25	110	766	-	n.a.	n.a.	n.a.
V8	Vi-2	butano	24	8	3	125	487	-	n.a.	n.a.	n.a.
V9	Vi-2	butano	24	8	3	134	*)	-	**)	**)	n.a.

n.a. no aplicable *) sin expansión de las partículas de granulado sino solamente minigranulado **) sin expansión de las partículas de granulado sino uniones fuertes que llevaron a una atasco de la válvula de descompresión

Tabla 3:

Pieza moldeada	Partículas de espuma (Tabla 2)	GC	Densidad de pieza moldeada DIN EN ISO 845 (1/10/2009) [kg/m ³]	Resistencia a la tracción DIN EN ISO 1798 (1/04/2008) [kPa]	Alargamiento de rotura DIN EN ISO 1798 (1/04/2008) [%]	Tensión de compresión al 50 % de recalco DIN EN ISO 844 (1/10/2009) [kPa]	Elasticidad de rebote DIN EN ISO 8307 (1.03.2008) [%]	Almacenamiento a temperatura (240 h/100 °C)
PM-1	Ejemplo 1	1,9	210	700	27	535	49	adecuado
PM-2	Ejemplo 2	2,3	185	610	30	436	52	adecuado
PM 3	Ejemplo comparativo 6	1,9	185	785	100	375	63	adecuado

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de partículas de espuma expandidas a partir de un granulado, que contiene una mezcla de poliéster compuesta por:
- 5 a) del 50 al 99 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de un poliéster biológicamente degradable a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos o alifáticos y aromáticos y dioles alifáticos, y
- b) del 1 al 50 % en peso, con respecto a los componentes a y b, de poli(ácido láctico), que comprende las siguientes etapas:
- (i) producir una suspensión que contiene un granulado de la mezcla de poliéster en un medio de suspensión,
- 10 (ii) impregnar el granulado contenido en la suspensión de la etapa (i) con al menos un agente expansivo físico, para obtener un granulado cargado con agente expansivo en suspensión, calentándose la mezcla con agitación hasta la temperatura de relajación TIM, y
- (iii) despresurizar la suspensión obtenida en la etapa (ii) después de transcurrir un tiempo de espera, para obtener partículas de espuma expandidas,
- 15 caracterizado por que se procede en un agente de suspensión que contiene agua, el agente expansivo se añade en la etapa (i) o en la etapa (ii) durante la fase de calentamiento o inmediatamente después de la fase de calentamiento y en la etapa (ii) la suspensión después del calentamiento se mantiene durante 3 a 100 minutos a una temperatura en el intervalo de TIM menos 5 °C hasta la TIM más 2 °C y la temperatura de relajación TIM se encuentra en el intervalo de 100 a 140 °C.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como medio de suspensión se emplea agua.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el poliéster biológicamente degradable a) está compuesto tal como sigue:
- A1) del 30 al 100 % en moles, con respecto a los componentes A1) a A2), de un ácido dicarboxílico alifático o mezclas de los mismos,
- 25 A2) del 0 al 70 % en moles, con respecto a los componentes A1) a A2), de un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de los mismos,
- B) del 98,5 al 100 % en moles, con respecto a los componentes A1) a A2), de un componente de diol de un alcanodiol C₂ a C₁₂ o mezclas de los mismos; y
- 30 C) del 0,05 al 1,5 % en peso, con respecto a los componentes A1) a A2) y B, de un compuesto o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en:
- C1) un compuesto con al menos tres grupos que pueden formar éster,
- C2) un isocianato difuncional o polifuncional,
- C3) un epóxido difuncional o polifuncional.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que en el poliéster biológicamente degradable a):
- 35 - el ácido dicarboxílico alifático A1) significa ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o mezclas de los mismos;
- el ácido dicarboxílico aromático A2) significa ácido tereftálico,
- el componente de diol B) significa 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol,
- el componente C1 significa glicerol y
- 40 - el componente C2 significa hexametilendiisocianato.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el poliéster biológicamente degradable a) es polibutilenadipatocotereftalato y/o polibutilensebacatocotereftalato.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el granulado de la mezcla de poliéster de los componentes a) y b) tiene un peso de partícula promediado aritméticamente de al menos 5 mg y a lo sumo 60 mg.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como agente expansivo se emplea n-butano, iso-butano o CO₂.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como agente de nucleación se emplea del 0,02 % al 0,2 % en peso, con respecto al poliéster, de talco.
- 10 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa (ii) a una temperatura de inicio por debajo del primer punto de fusión de la mezcla de poliéster, determinado con DSC, se aumenta de 2 a 15 bar, mediante inyección de nitrógeno, la presión de gas sobre la suspensión.