

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 344**

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/EP2014/070728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15052020**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14777081 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3055351**

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

30 Prioridad:

09.10.2013 EP 13187895

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

01.02.2018

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 2 652 344 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de partículas expandidas de espuma de poliéster

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de partículas expandidas de espuma a partir de una pella, que contiene por lo menos un poliéster degradable biológicamente, obtenible mediante policondensación de:

- 5 A1) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados que forman ésteres o mezclas de ellos,
- A2) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido tereftálico o sus derivados que forman éster,
- 10 B) 98,5 a 100 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o mezclas de ellos; y
- C) 0,05 a 1,5 % en peso referido a los componentes A1) a A2) y B, de un compuesto o varios compuestos elegidos de entre el grupo consistente en:
- C1) un compuesto con por lo menos tres grupos capaces de formar éster,
- C2) un isocianato di o polifuncional,
- 15 C3) un epóxido di o polifuncional;
- que comprende las siguientes etapas:
- (i) fabricación de una suspensión que contiene una pella, la cual exhibe un promedio aritmético de peso de partícula de 10 a 60mg/partícula, en un medio de suspensión,
- 20 (ii) impregnación de la pella presente en la suspensión de la etapa (i), con por lo menos un agente propelente físico, para obtener una pella cargada con agente propelente en suspensión, en la cual la mezcla se calienta bajo agitación hasta la temperatura de reducción de presión IMT y
- (iii) reducción de la presión a la suspensión obtenida en la etapa (ii), después de haber transcurrido el tiempo de retención, y enfriamiento de la suspensión a la que se redujo la presión, con un agente de enfriamiento acuoso líquido, para obtener las partículas expandidas de espuma,
- 25 caracterizado porque es conducido en un medio de suspensión que tiene agua, se añade el agente propelente 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 después del calentamiento se mantiene la suspensión durante 3 a 100 minutos a una temperatura en el intervalo de IMT menos 5°C y IMT más 2°C y la relación de cantidad de agente enfriamiento a medio de suspensión es por lo menos 0,3.
- 30 Además, la invención se refiere a partículas expandidas de espuma obtenibles de acuerdo con este procedimiento, la fabricación de partes moldeadas a partir de esas partículas de espuma así como el uso de estas partes moldeadas para una cobertura para establo o pisos deportivos, para protectores corporales, para un acolchado protector en cascos para ciclistas, para elementos de revestimiento en la construcción de automóviles, para amortiguación del sonido y las oscilaciones, para empaques o suelas para zapatos.
- 35 Las espumas de plásticos son sustancias fabricadas artificialmente con estructura celular sobre su volumen completo y tiene una densidad más baja que los materiales compactos a partir de los cuales fueron fabricadas. Por la combinación frecuentemente única de sus propiedades mecánicas, a pesar de la baja densidad, es cada vez mayor su importancia como material liviano de construcción. Debido a las frecuentemente muy bajas conductividades del calor, algunas espumas tienen notable importancia como material aislante.
- 40 Después del uso de espumas de plástico, la disposición está asociada parcialmente con problemas. Aparte del reciclaje energético, frecuentemente también es posible un reciclaje material. Sin embargo sería deseable una capacidad de degradación biológica, por ejemplo en una instalación de compost.
- Las espumas a base de poliéster son conocidas a partir de diferentes publicaciones. Comúnmente, tales espumas son fabricadas mediante un procedimiento de extrusión.
- 45 Es una desventaja de este procedimiento que con él pueden fabricarse en general sólo formas sencillas, como bloques, placas y capas delgadas (láminas de espuma). Frecuentemente con este procedimiento también está limitado el grosor máximo con el cual pueden fabricarse bloques.

En contraste, mediante el uso de partículas de espuma pueden fabricarse partes moldeadas de casi cualquier geometría.

El documento WO 2012/020112 describe por ejemplo la fabricación de partículas expandibles a base de poliéster y las partículas de espuma obtenibles a partir de ellas, por medio de un procedimiento de extrusión. Las partes moldeadas fabricadas a partir de ellas no son sin embargo siempre adecuadas, respecto a sus propiedades mecánicas para aplicaciones, que requieren elevada resistencia a la extensión y elongación de ruptura.

Estos problemas pueden ser obviados con el denominado procedimiento de autoclave como se describe por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A11 1988.

El perfil de requerimientos para las partículas de espuma fabricadas de este modo o para las partes moldeadas resultantes de ellas, puede orientarse de diferente modo dependiendo del campo de aplicación. Sin embargo, para la idoneidad del procedimiento, para diferentes materiales pueden definirse requerimientos conjuntos mínimos. Estos son:

- La capacidad para fabricar partículas de espuma mediante un amplio intervalo de densidad aparente, en el que en particular debería poder alcanzarse una densidad aparente tan baja como fuera posible, independientemente de la geometría y tamaño de la partícula. Un bajo peso de la parte moldeada resultante conduce a ahorro en costos.
- Partículas de espuma con estructura de espuma con celdas predominantemente cerradas. Esto conduce a buena capacidad de procesamiento con equipos automáticos para moldear comunes en el mercado, en el procedimiento de llenado a presión, y a menor absorción de agua.
- Total impregnación de las partículas de polímero hasta dar partículas de espuma sin núcleo compacto. (Ningún perjuicio de las propiedades mecánicas ni de las propiedades hápticas de la parte moldeada resultante).

Para satisfacer estos requerimientos, en el procedimiento de autoclave pueden variarse numerosos parámetros. Estos son entre otros el medio de suspensión, el tipo de agente propelente y su concentración, la curva de calentamiento y la temperatura (IMT) de impregnación. Al respecto, los parámetros particularmente adecuados o una combinación de parámetros particularmente adecuados no puede en general ser transferida de un material a otro.

El documento WO 00/68303 describe en general la fabricación de partículas expandibles de polímero a base de poliésteres saturados degradables biológicamente, en un procedimiento de autoclave. Para ello se usa como agente de suspensión preferiblemente etilenglicol y glicerina con una densidad 1,1 y 1,25 g/cm³. Este procedimiento no siempre puede satisfacer completamente respecto a la forma de operar, la capacidad de procesamiento y el perfil de propiedades de las partículas expandidas de espuma obtenibles con él.

A partir del documento JP 2004 143269 se conoce un procedimiento de autoclave, que produce espuma de micropellas a partir de los poliésteres degradables biológicamente definidos al comienzo, el enfriamiento ventajoso del medio de suspensión por adición de un agente de enfriamiento no se describe en el documento JP 2004 143269. Respecto a la homogeneidad de la carga, la naturaleza superficial de la partícula de espuma y el brillo de partícula asociado con ella no puede transferirse el procedimiento conocido a partir del documento JP 2004 143269. Además, las partículas de espuma obtenibles a partir de las micropellas y las partes moldeadas obtenibles a partir de ella, exhiben una elasticidad de retroceso insatisfactoria.

Se ha hallado ahora un procedimiento confiable en autoclave, para la fabricación de partículas expandidas de espuma a partir de una pella, que contiene por lo menos un poliéster degradable biológicamente, obtenible por policondensación de:

A1) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brásilico o sus respectivos derivados que forman éster o mezclas de ellos,

A2) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido tereftálico o sus derivados que forman éster,

B) 98,5 a 100 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o mezclas de ellos; y

C) 0,05 a 1,5 % en peso referido a los componentes A1) a A2) y B, de un compuesto o varios compuestos elegidos de entre el grupo consistente en:

C1) un compuesto con por lo menos tres grupos capaces de formar ésteres,

C2) un isocianato di o polifuncional,

C3) un epóxido di o polifuncional;

que comprende las siguientes etapas:

(i) fabricación de una suspensión que contiene una pella, la cual exhibe un promedio aritmético de peso de partícula de 10 a 60mg/partícula, en un medio de suspensión,

5 (ii) impregnación de la pella presente en la suspensión de la etapa (i) con por lo menos un agente propelente físico, para obtener una pella en suspensión cargada con agente propelente, en la cual se calienta la mezcla bajo agitación hasta la temperatura IMT de reducción de presión y

10 (iii) se reduce la presión de la suspensión obtenida en la etapa (ii) después de transcurrido el tiempo de retención, y enfriamiento de la suspensión a la que se redujo la presión, con un agente de enfriamiento acuoso líquido, para obtener partículas expandidas de espuma,

15 caracterizado porque es conducido en un medio de suspensión que tiene agua, el agente propelente es añadido 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 después del calentamiento se mantiene la suspensión durante 3 a 100 minutos a una temperatura en el intervalo de IMT menos 5°C e IMT más 2°C y la relación de cantidades de agente enfriamiento a medio de suspensión es por lo menos 0,3.

20 Con este procedimiento se fabrican sin problema las partículas expandidas de espuma confiables descritas anteriormente, que corresponden a los requerimientos mínimos descritos previamente. De manera sorprendente, las partículas de espuma se dejan procesar de manera sencilla hasta dar partes moldeadas que exhiben propiedades mecánicas sobresalientes, respecto a resistencia a la extensión, elongación de ruptura, elasticidad de retroceso (rebote) y conjunto de compresión.

A continuación se describe en más detalle la invención.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de partículas expandidas de espuma se usan pellas, que contienen el poliéster degradable biológicamente mencionado inicialmente.

25 Los poliésteres degradables biológicamente a base de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y compuestos alifáticos con dos grupos hidroxilo, son denominados también poliésteres parcialmente aromáticos. Es común de estos poliésteres, que son biológicamente degradables de acuerdo con DIN EN 13432. Evidentemente son adecuadas también mezclas de varios de tales poliésteres.

30 De acuerdo con la invención, debería entenderse por poliésteres parcialmente aromáticos (alifáticos-aromáticos) también los derivados de poliésteres, que contienen hasta 10 % molar de otras funciones diferentes a la función éster, como polieteréster, poliesteramidas o polieteresteramidas y poliesteresuretanos. A los poliésteres parcialmente aromáticos adecuados pertenecen poliésteres lineales de cadena no alargada (WO 92/09654). Se prefieren poliésteres parcialmente aromáticos de cadena alargada y/o ramificada. Estos últimos son conocidos a partir de los documentos WO 96/15173 a 15176, 21689 a 21692, 25446, 25448 o del documento WO 98/12242 mencionados inicialmente, a los cuales se hace expresa referencia. Así mismo entran en consideración mezclas de 35 diferentes poliésteres parcialmente aromáticos. Los últimos desarrollos interesantes se basan en materias primas renovables (véase los documentos WO-A 2006/097353, WO-A 2006/097354 así como WO2010/034689). En particular, por poliésteres parcialmente aromáticos se entienden productos como ecoflex® (BASF SE) y Enpol® (Ire Chemicals).

40 Entre los poliésteres parcialmente aromáticos preferidos se cuentan poliésteres, que como componentes esenciales contienen:

A1) 40 a 60 % molar, preferiblemente 52 a 58 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados que forman éster o mezclas o mezclas de ellos, en particular preferiblemente un ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico,

45 A2) 40 a 60 % molar, preferiblemente 42 a 48 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de ácido tereftálico o sus derivados que forman ésteres,

B) 98,5 a 100 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o mezclas de ellos; y

50 C) 0,05 a 1,5 % en peso referido a los componentes A1) a A2) y B, de un compuesto o varios compuestos elegidos de entre el grupo consistente en:

C1) un compuesto con por lo menos tres grupos capaces de formar éster, preferiblemente glicerina o pentaeritritol,

C2) un isocianato di o polifuncional, preferiblemente hexametilendiisocianato;

C3) un epóxido di o polifuncional, preferiblemente un copolímero de estireno, ácido (met)acrílico y ácido glicidilmetacrílico.

5 Como componente A1 se usan ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o sus respectivos derivados que forman éster o mezclas de ellos. De modo particular se usan preferiblemente ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico o sus respectivos derivados que forman éster, o mezclas de ellos. El ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido brasílico tienen además como ventaja que son accesibles a partir de materias primas renovables.

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

15 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados A2 que forman éster, pueden ser usados individualmente o como mezcla de dos o más de ellos. De modo particular preferiblemente se usa ácido tereftálico o sus derivados que forman éster, como dimetiltereftalato.

Como componente B se usan 1,4-butanodiol y 1,3-propanodiol. Estos últimos tienen además como ventaja que son accesibles como materias primas renovables. Pueden usarse también mezclas.

20 Por regla general se usa 0,01 a 2 % en peso, preferiblemente 0,05 a 1,5 % en peso y en particular preferiblemente 0,1 a 0,3 % en peso, referido al peso total del poliéster, de un agente (C1) de ramificación y/o 0,1 a 1,5 % en peso, referido al peso total del poliéster, de un agente (C2 o C3) de alargamiento de cadena. El agente de ramificación es preferiblemente un alcohol por lo menos trifuncional o un ácido carboxílico por lo menos trifuncional. Como agentes de alargamiento de cadena entran en consideración en particular isocianatos difuncionales o epóxidos.

25 Los agentes de ramificación C1 particularmente preferidos tienen tres a seis grupos funcionales. A modo de ejemplo se mencionan: ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico; trimetilolpropano, trimetiloletano; pentaeritritol; polietertrioles y glicerina, ácido trimésico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido piromelítico. Se prefieren polioles como trimetilolpropano, pentaeritritol y en particular glicerina. Por medio del componente C se construyen poliésteres degradables biológicamente con una viscosidad estructural. Los poliésteres degradables biológicamente se dejan procesar más fácilmente.

30 Como agentes (C2 o C3) de alargamiento de cadena, que pueden interpretarse también como agentes de ramificación de cadena larga, se usan en particular hexametilendiisocianato o un copolímero de estireno, ácido (met)acrílico y ácido glicidilmetacrílico.

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

40 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, preferiblemente en el intervalo de 10000 a 50000 g/mol y un punto de fusión en el intervalo de 60 a 170, preferiblemente en el intervalo de 80 a 150°C.

La MVR (rata de volumen de fundido) de acuerdo con EN ISO 1133 (190°C, 2,16 kg de peso) está en general en 0,1 a 70, preferiblemente en 0,8 a 70 y en particular en 1 a 60 cm³/10 min.

Los números ácidos de acuerdo con DIN EN 12634 están en general en 0,01 a 1,2 mg KOH/g, preferiblemente en 0,01 a 1,0 mg KOH/g y en particular preferiblemente en 0,01 a 0,7 mg KOH/g.

45 Las etapas (i) a (iii) individuales del procedimiento de acuerdo con la invención son descritas en detalle a continuación.

La etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende la fabricación de una suspensión que contiene una pella del poliéster descrito previamente, en un medio de suspensión.

50 En la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se usa el poliéster en forma de una pella. El procedimiento permite el uso de un amplio margen de diferentes tamaños de partícula y con ello también de pesos

de partícula. Sin embargo, el promedio de tamaño de partícula (el promedio de peso de partícula) es uno de los parámetros decisivos, que influye en la elección de los parámetros correctos de fabricación. El proceso de la partícula determina el peso e influye en el tamaño de la partícula expandida de espuma.

El promedio de peso de partícula es el promedio aritmético por pesaje de 3 tres veces 10 partículas.

- 5 La pella de poliéster puede exhibir promedio de diámetro de 1 a 6 mm, en particular de 2 a 5 mm, de modo particular preferiblemente 3 mm a 4,5 mm.

Esta pella preferiblemente con forma de cilindro o redonda, puede ser fabricada mediante todos los procedimientos de composición conocidos por los expertos, con subsiguiente granulación como separación en frío o en caliente. Por ejemplo, mediante composición del poliéster, dado el caso junto con otros aditivos en un extrusor de dos tornillos, expresión desde el extrusor, dado el caso enfriamiento y granulación. Por ejemplo en el Kunststoff Taschenbuch, editorial Hauser, 28ª edición, 2001 se describen procedimientos correspondientes.

- 10

La partícula individual de una pella así tiene en general un peso de 0,5 a 100 mg/partícula. Dependiendo de la aplicación, se prefieren diferentes tamaños de partícula y densidades aparentes de la partícula de espuma. Se ha hallado ahora que para aplicaciones que requieren una elevada elasticidad de retroceso (rebote), como por ejemplo suelas para zapatos deportivos o recubrimiento de pisos para deportes, en particular son adecuadas partículas de espuma con un promedio de peso de partícula de 10 a 60 mg/ partícula y de modo particular preferiblemente 21 a 50 mg/partícula. Las partes moldeadas fabricadas a partir de estas partículas de espuma exhiben por regla general una elasticidad de retroceso, medida de acuerdo con DIN EN ISO 8307 del 01 de enero de 2008, de 50% a 80 % y preferiblemente de 60% a 75%. Sin embargo, si se fabrican partículas de espuma de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento JP 2004 143269, entonces las partes moldeadas fabricadas a partir de ellas exhiben una elasticidad de retroceso claramente menor.

- 15
20

La pella usada preferiblemente en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención, puede contener dado el caso otros aditivos.

Estos pueden ser por ejemplo agentes de formación de núcleo, mediante los cuales puede influirse en la naturaleza celular. Estos son usados por regla general en cantidades de 0,001 a 10,0%, preferiblemente 0,01 a 1,0 %, de modo muy particular preferiblemente 0,02 a 0,2 %, referidas a la pella. Son adecuados por ejemplo talco, parafinas y/o ceras así como hollín, grafito y ácido silícico pirógeno, además zeolitas naturales o sintéticas y bentonitas, dado el caso modificadas, de modo particular se prefiere talco.

- 25

La pella usada preferiblemente en la etapa (i) puede además contener otros aditivos corrientes como antioxidantes, estabilizantes, agentes ignífugos, ceras, materiales de relleno, pigmentos y colorantes. Los aditivos adecuados son de por sí conocidos por los expertos y son citados por ejemplo en el documento EP 1 514 896 A1.

- 30

La pella es suspendida en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención, en un medio adecuado de suspensión. En general pueden utilizarse todos los medios de suspensión conocidos como adecuados por los expertos, con los cuales se garantiza que la pella usada no se disuelve en ellos. De acuerdo con la invención, son por ejemplo medios acuosos de suspensión particularmente adecuados, agua, o mezclas de agua con 5 a 50 % en peso, referido a la mezcla, de un solvente orgánico polar como por ejemplo metanol, etanol, propanoles como iso-propanol, glicerina, etilenglicol, o cetonas, como acetona, o mezclas del solvente orgánico. Para obtener una suspensión de la pella tan homogénea como sea posible con esfuerzo de agitación tan bajo como sea posible, se eligió un medio de suspensión preferido en el documento WO00/68303, el cual exhibe una densidad comparable a la de la pella - por consiguiente densidades entre 1,1 y 1,3 kg/m³. Por ello en el documento WO 00/68303 se recomienda usar como medios de suspensión líquidos como etilenglicol y glicerina con densidades con entre 1,1 y 1,3 kg/m³. Sustancias como por ejemplo etilenglicol son sin embargo dañinas para la salud y forman por encima del punto de ignición mezclas inflamables de aire-vapor. De modo sorprendente, se encontró que en la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención, puede usarse una mezcla acuosa o preferiblemente agua como medio de suspensión, la cual no exhibe las desventajas mencionadas anteriormente.

- 35
40
45

La cantidad de medio de suspensión en la suspensión es elegida en general que modo que la relación de fases de pella a medio de suspensión usados en la etapa (i) es > 0,2, preferiblemente > 0,25. La relación de fases de pella a medio de suspensión usados en la etapa (i) es en general < 1,20, preferiblemente < 1,00, de modo particular preferiblemente < 0,80.

- 50 La relación de fases de acuerdo con la invención se refiere a la relación de pella, medida en kilogramos, a medio de suspensión, así mismo en kilogramos. El experto conoce como puede ajustarse la relación de acuerdo con la invención, por ejemplo para 500 kg de pella en 1000 kg de agua, la relación de fases de pella a agua es de 0,5.

La cantidad de pella, que es incorporada en la suspensión de acuerdo con la etapa (i), es el resultado de la relación de fases descrita anteriormente, de pella a medio de suspensión.

Preferiblemente la pella es suspendida en agua en un reactor con agitación. Al respecto, preferiblemente se añade por lo menos una sustancia auxiliar de suspensión, para garantizar una distribución homogénea de la pella en el medio de suspensión.

5 Las sustancias auxiliares de suspensión adecuadas son estabilizantes inorgánicos insolubles en agua, como por ejemplo fosfato de tricalcio, pirofosfato de magnesio, carbonatos metálicos como en particular carbonato de calcio, además polivinilalcohol y tensioactivos. Estas sustancias auxiliares de suspensión, en particular los estabilizantes inorgánicos insolubles en agua mencionados, son usados comúnmente en cantidades de 0,005 a 10 % en peso, referidas a la totalidad de la suspensión. Los tensioactivos iónicos, por ejemplo dodecil-arilsulfonato de sodio, o tensioactivos no iónicos, por ejemplo etoxilatos de alcoholes grasos como se describen por ejemplo en "Ullmann's
10 Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, tópico: Surfactants", son usados comúnmente en una cantidad de 2 a 2000 ppm, en particular 2 a 500 ppm, referida a la totalidad de la suspensión. Comúnmente se usa un compuesto insoluble en agua en combinación con una sustancia que tiene actividad superficial (tensioactivo). En el procedimiento de acuerdo con la invención puede sin embargo renunciarse también a un estabilizante inorgánico insoluble en agua.

15 La etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutada a toda temperatura adecuada. Estas temperaturas son conocidas por los expertos, por ejemplo la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutada en general a una temperatura, a la cual el medio de suspensión usado es líquido, por ejemplo a una temperatura de 15 a 35 °C, de modo particular preferiblemente a temperatura ambiente.

20 La etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende la impregnación de la pella presente en la suspensión de la etapa (i), con por lo menos un agente propelente, para obtener una pella cargada con agente propelente, en suspensión.

25 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 recipiente con agitación. En el reactor, por ejemplo en un recipiente de impregnación, está presente en general la suspensión de la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención, preferiblemente como minipella, en agua como medio de suspensión, así como dado el caso una sustancia auxiliar de suspensión. A esta suspensión se dosifica ahora preferiblemente por lo menos un agente propelente.

En general pueden usarse todos los agentes propelentes conocidos por los expertos. El punto de ebullición del agente propelente está en general, a presión normal, entre -25 y 150 °C, en particular entre -10 y 125 °C.

30 El agente propelente es preferiblemente un hidrocarburo alifático lineal o cíclico como metano, etano, n-propano, iso-propano, n-butano, iso-butano, pentanos, ciclopentano, hexanos y heptanos, hidrocarburos halogenados como diclorodifluorometano, tricloromonofluorometano, un alcohol, como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y n-butanol, una cetona, como 3,3-dimetil-2-butanona y 4-metil-2-pentanona, un éter, éster o nitrógeno, aire o dióxido de carbono. También pueden usarse mezclas de agentes propelentes. Preferiblemente como agente propelente se
35 usa butano - en la práctica frecuentemente una mezcla técnica de n- e iso-butano - y como coagente propelente se usa nitrógeno.

40 Por las diferentes solubilidades del agente propelente en los poliésteres de acuerdo con la invención, mediante la elección del agente propelente y la cantidad usada de agente propelente, puede influirse en las propiedades de la partícula expandida de espuma, en particular la densidad aparente, la naturaleza celular y la cristalinidad. Estas propiedades de las partículas influyen a su vez en la posterior capacidad para ser procesadas y en las propiedades de las partes moldeadas resultantes del procesamiento. En particular los hidrocarburos como butano se diferencian significativamente en su solubilidad en los poliésteres de acuerdo con la invención, en comparación con el dióxido de carbono.

45 Preferiblemente como agentes propelentes se usan n-butano, iso-butano, la mezcla técnica ya mencionada de los dos butanos, dióxido de carbono y/o nitrógeno y en particular preferiblemente n-butano o dióxido de carbono. El dióxido de carbono y/o nitrógeno, preferiblemente nitrógeno, pueden ser usados como ya se mencionó también como coagentes propelentes.

50 Así mismo, el por lo menos un agente propelente es usado en general en una cantidad de 1 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 5 a 25 % en peso, en cada caso referido a la pella. Con estas cantidades de agente propelente se garantiza en particular una buena calidad de impregnación. El agente propelente puede ser añadido en una vez o en porciones parciales. Un coagente propelente, como por ejemplo nitrógeno, es añadido comúnmente a una temperatura (inicio) inferior al primer pico de fusión en la DSC del poliéster de acuerdo con la invención, por ejemplo a 50 °C. Al respecto, mediante compresión del coagente propelente, aumenta la presión interior en el reactor de impregnación, preferiblemente en 2- 15 bar.

En el uso de butano o dióxido de carbono como agente propelente, puede aumentarse en particular la densidad celular con nitrógeno como coagente propelente y reducirse la densidad aparente resultante.

5 En general, el contenido del reactor es calentado con alta tasa de calentamiento, es decir $> 1,5$ °C/min, preferiblemente $> 2,0$ °C/min hasta una temperatura de la suspensión de 90-110 °C. Al respecto, la adición de agente propelente puede ocurrir antes, durante o después del calentamiento del contenido del reactor, preferiblemente antes del calentamiento. Sin embargo, el agente propelente debería ser añadido antes del comienzo del tiempo de retención.

10 La verdadera temperatura de impregnación, es decir la temperatura a la cual ocurre una abrupta reducción de la presión en la etapa (iii), debería estar en la cercanía de la temperatura de ablandamiento del copoliéster, por ejemplo 30 °C por debajo a 20 °C por encima de la temperatura de fusión (punto de fusión de la cristalita) del poliéster. Para los copoliésteres de acuerdo con la invención se prefieren temperatura de impregnación de 100 a 130 °C, en particular de 100 a 120 °C.

Dependiendo de la cantidad y tipo de agente propelente así como del aumento de la temperatura, se ajusta en el reactor sellado una presión (presión de impregnación), que es en general una sobrepresión de 10 a 40 bar.

15 Debido a la temperatura elevada y la sobrepresión presentes en las condiciones de impregnación, el agente propelente se difunde dentro de las partículas de pella del copoliéster de acuerdo con la invención. Dependiendo del tipo y concentración del agente propelente, el peso de la partícula, la relación de fases elegida así como el grado de llenado del recipiente, esto ocurre con diferente velocidad. Sin embargo, sólo para una completa impregnación pueden obtenerse en la etapa (iii) del procedimiento, partículas de espuma con el perfil deseado de propiedades.

20 Los parámetros de impregnación, peso de partícula, medio de suspensión, tipo y concentración del agente propelente, relación de fases, grado de llenado del recipiente e IMT elegidos influyen en ciertos límites en la posterior cristalinidad de la partícula de espuma y con ello sus otras propiedades físicas de partícula así como sus propiedades en el procesamiento hasta partes moldeadas.

25 Se ha hallado ahora que el parámetro esencial para el ajuste de la cristalinidad, es una tasa de calentamiento desacelerada de 5°C antes de alcanzar la IMT. En particular ha probado ser ventajosa una tasa media de calentamiento de 0,05 a 1,5 °C/min, preferiblemente 0,08 a 0,5°C/min y de modo particular preferiblemente 0,1 a 0,24°C/min, 5°C antes de alcanzar la IMT.

30 La tasa media de calentamiento en el intervalo de la IMT corresponde en la práctica a un tiempo de retención de la suspensión durante el procedimiento de impregnación, en un intervalo de temperatura de 5°C por debajo de la IMT y 2°C por encima de la IMT por un periodo de tiempo de 3 a 100 minutos, preferiblemente 10 a 60 minutos y en particular preferiblemente de 21 a 50 minutos.

35 Con elevadas tasas medias de calentamiento ($> 1,5$ °C/min) o tiempos de retención inferiores a 3 minutos, incluso a elevadas concentraciones de agente propelente o por un aumento de la IMT, no pueden alcanzarse bajas densidades aparentes (< 300 kg/m³) ni calidades aceptables de impregnación. La homogeneidad del producto (distribución estrecha de tamaño de partícula) se deteriora parcialmente de manera dramática. Tasas medias de calentamiento aún menores o tiempos de retención aún más largos por encima de 100 minutos, no traen ningún mejoramiento digno de mencionarse y no tiene sentido desde el punto de vista económico.

40 Es objetivo del procedimiento de acuerdo con la invención una distribución estrecha de tamaño de partícula dentro de una carga y una completa expansión de las pellas de partida hasta dar partículas de espuma. Sin embargo, usualmente tiene que separarse la carga del material que no formó espuma o que formó espuma de manera incompleta, con una criba con la apertura de malla $M = PD \cdot 1,25$, en la que PD para UWG corresponde al promedio de diámetro de partícula y para pellas en cuerda corresponde al diámetro más largo de la intersección redonda o elipsoide. Para una insuficiente calidad de impregnación, la cantidad retenida por la criba es superior a 15 %, es decir la fracción buena (rendimiento) $< 95\%$. Para una homogeneidad aceptable, la cantidad retenida por la criba está entre 5% y 15% y para una buena homogeneidad la cantidad retenida por la criba es $< 5\%$, es decir el rendimiento es superior a 95%. Las partículas deberían también formar espuma hasta una estructura celular uniforme. Para una estructura celular insuficiente, en el centro, sin embargo también parcialmente en la periferia de la partícula en espuma, está presente material compacto, o están presentes celdas (aunque sólo pocas) en el volumen total de la partícula en espuma, con puentes de celda o paredes de celda con un espesor > 500 µm.

Una aceptable estructura celular significó una completa impregnación de la partícula de polímero (estructura celular en la totalidad del volumen de la partícula de espuma, sin núcleos compactos o los puentes de las celdas o paredes de las celdas exhiben en el centro un espesor entre 150µm y 500µm). La envoltura exterior de la partícula de espuma es desde célula fina hasta compacta en un espesor de capa de < 500 µm.

Para una buena estructura celular, el espesor de los puentes de celda o paredes de celda en el centro es inferior a 150µm. La envoltura exterior de la partícula de espuma es desde célula fina hasta compacta en un espesor de capa de <500 µm.

5 Dependiendo de la elección de los parámetros de impregnación (por ejemplo inconveniente combinación de concentración de agente propelente, temperatura de impregnación y tiempo de retención) concretamente las partículas pueden exhibir una buena estructura celular, sin embargo al final de la etapa de acuerdo con la invención exhiben una superficie de partícula totalmente colapsada. Esto ocurre en particular cuando se renuncia a una detención de la reacción. El objetivo es la fabricación de partículas de espuma con superficie de rechazo de partícula, lisa y brillante.

10 Al final de la etapa (ii) de acuerdo con la invención, se obtiene una pella en suspensión cargada con agente propelente.

La etapa (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende la reducción de presión y enfriamiento de la suspensión obtenida en la etapa (ii), mediante puesta en contacto con un agente de enfriamiento adecuado (proceso de detención de la reacción).

15 Comúnmente, en la etapa (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención se reduce la presión de la suspensión mediante un dispositivo adecuado. Preferiblemente la suspensión deja el recipiente de impregnación primero a través de una válvula. Para aquietar el chorro de reducción de la presión y formar una corriente laminar, puede conducirse este a continuación preferiblemente por una pieza corta de un tubo de reducción de presión, el cual en el extremo porta un orificio de perforación. Mediante la longitud y diámetro del tubo de reducción de presión así como el diámetro del orificio de perforación, puede controlarse el tiempo de reducción de presión.

20 Puede reducirse la presión de la suspensión inmediatamente hasta presión atmosférica, por ejemplo 1013 mbar. Sin embargo preferiblemente se reduce la presión en un recipiente intermedio, cuya presión es suficiente para producir la espuma de la partícula de pella cargada con agente propelente, aunque puede estar por encima de la presión atmosférica. Por ejemplo se reduce la presión hasta una presión de por ejemplo 0,5 a 5, en particular 1 a 3 bar de sobrepresión. Durante la reducción de presión puede mantenerse constante en el recipiente de impregnación la presión surgida de impregnación (presión que surge por los parámetros de impregnación elegidos antes de la etapa de reducción de presión), en la cual se aplica presión posterior con agente propelente o gas inerte como por ejemplo nitrógeno. Sin embargo, también es posible y frecuentemente ventajoso mediante compresión con nitrógeno (presión de compresión) elevar nuevamente por unos segundos, antes de la reducción de presión, la presión de impregnación surgida, en general hasta 40bar y entonces así mismo mantener constante esta presión de compresión. El aumento de la presión de compresión conduce en particular a bajas densidades aparentes y a un producto más homogéneo (distribución estrecha de tamaño de partícula).

30 Durante la reducción de presión, se expande el agente propelente presente en la pella, de modo que se obtienen partículas expandidas de espuma. Con ello, después de la reducción de presión se obtiene una suspensión de partículas expandidas de espuma.

35 Durante la etapa de reducción de presión puede ponerse en contacto la suspensión con un agente de enfriamiento líquido adecuado (detención de la reacción). La dosificación del agente de enfriamiento ocurre en general mediante una o varias boquillas dispuestas de manera anular, poco después del correspondiente dispositivo de reducción de presión. Esto conduce a partículas de espuma con una piel más gruesa y por ello a superficies de partícula más lisas y brillantes, en comparación con una etapa de reducción de presión sin detención de la reacción. Tales productos conducen a ventajas en el procesamiento posterior hasta partes moldeadas y en las partes moldeadas resultantes (superficies más lisas y brillantes de las partes moldeadas). Por ejemplo para espumas de partículas de polipropileno, en el documento EP 2336225 se describe un proceso correspondiente. Como agente de enfriamiento se usa preferiblemente agua con una temperatura entre 5°C y 50 °C. La relación de cantidad del agente de enfriamiento a la cantidad del agente de suspensión usado está en por lo menos entre 0,3 y 20 y preferiblemente entre 0,6 y 10.

Las partículas expandidas de espuma pueden ser separadas de manera corriente de la suspensión, por ejemplo mediante filtración, por ejemplo con una criba de mallas o criba curva o mediante una centrífuga que trabaja en continuo.

50 Además, dado el caso antes o después de la separación pueden eliminarse sustancias de suspensión y/o auxiliares de suspensión aún adheridas. Las partículas expandidas de espuma pueden a continuación ser lavadas y secadas.

En otra etapa, con cribas adecuadas se separan al menos partículas que no formaron espuma.

Las partículas expandidas de espuma obtenida después de la etapa (iii) exhiben usualmente una densidad aparente de 5 a 300 kg/m³, preferiblemente de 30 a 200 kg/m³ y de modo particular preferiblemente de 60 a 120 kg/m³.

- 5 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se produce nuevamente espuma con las partículas expandidas de espuma obtenidas en la etapa (iii) (partículas S expandidas de espuma), para obtener partículas N expandidas de espuma con una densidad aparente menor. Esta etapa es denominada también "producción posterior de espuma". Esta etapa adicional es aplicada en particular, para aprovechar las ventajas de transporte y almacenamiento de partículas de espuma con altas densidades aparentes. Una baja densidad aparente requerida puede entonces ser fabricada justo según necesidad.
- Los procedimientos para formar espuma nuevamente con las partículas S expandidas de espuma obtenidas en la etapa (iii) del procedimiento de acuerdo con la invención, son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en el documento EP 1 533 335.
- 10 Las partículas S de espuma pueden ser dotadas, dado el caso antes de la formación posterior de espuma, con un agente antiadherente. Esto ocurre en una forma preferida de realización, mediante recubrimiento. En el documento EP 1 533 335 se describen así mismo agentes antiadherentes típicos.
- La relación de la densidad aparente de la partícula S expandida de espuma a la densidad aparente de la partícula N expandida de espuma con formación posterior de espuma, el denominado factor de expansión, está de modo particular preferiblemente en 1,2 a 3.
- 15 Las partículas S o N expandidas de espuma fabricadas de acuerdo con la invención tienen predominantemente celdas cerradas, en las que la determinación de la fracción de volumen de celdas cerradas ocurre siguiendo a DIN EN ISO 4590 del 01 de agosto de 2003 y exhiben en general una densidad de celda (número de celdas/superficie) de 1 a 750 celdas/mm², preferiblemente 2 a 500 celdas/mm², en particular 5 a 200 celdas/mm² y de modo particular preferiblemente 10 a 100 celdas/mm².
- 20 Las partículas S o N expandidas de espuma tienen por regla general forma por lo menos aproximadamente esferoide. El diámetro depende del peso elegido de partícula de la pella inicial y de la densidad aparente fabricada. Sin embargo las partículas de espuma exhiben comúnmente un diámetro de 1 a 30 mm, preferiblemente 3,5 a 25 mm y en particular 4,5 a 25 mm. Para partículas de espuma no esferoides, por ejemplo alargadas, en forma de cilindro o elipsoides, con el diámetro se indica la dimensión más larga.
- 25 Para la caracterización de la estructura cristalina, pueden investigarse las partículas expandidas de espuma con la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) de acuerdo con ISO 11357-3 (versión alemana del 01 de abril de 2013). Para ello se calientan 3 -5 mg de la partícula de espuma entre 20°C y 200°C con una rata de calentamiento de 20 °C/min y se determina la corriente de calor resultante en la primera carrera.
- 30 Pueden detectarse en la primera carrera de la DSC en cada caso por lo menos dos, frecuentemente hasta cuatro picos endotérmicos (para aclaración, véase ilustración 1). Al respecto, el máximo de pico del pico que aparece a la máxima temperatura está siempre por encima de la temperatura del punto de fusión del poliéster usado o por encima de los puntos de fusión cuando se usan mezclas de poliéster. Además, el máximo de pico de por lo menos un pico de los por lo menos dos picos endotérmicos presentes, está por debajo de la temperatura de punto de fusión del poliéster usado (el punto de fusión de la mezcla de polímero usada).
- 35 Se ha mostrado ahora que las partículas de espuma obtenibles con el procedimiento de acuerdo con la invención exhiben siempre esta estructura de pico doble o múltiple en la DSC. Además, se ha mostrado que existe una buena capacidad de procesamiento - en particular soldadura - de las partículas de espuma, cuando la suma de los picos endotérmicos (es decir en la ilustración 1 la suma de las cantidades de calor correspondientes a las superficies A, B y C) da como resultado una cantidad de calor de por lo menos 5 J/g. Debido a la mejor soldadura son accesibles partes moldeadas con mejores propiedades mecánicas por ejemplo en la prueba de tracción.
- 40 El presente documento se refiere también a partículas expandidas de espuma, obtenibles mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Estas se diferencian de las partículas de espuma conocidas a partir del documento WO00/068303 porque exhiben una estructura de pico doble o múltiple en la DSC según ISO 11357-3 (versión alemana del 01 de abril de 2013). La elevada cristalinidad de las partículas de espuma de acuerdo con la invención es clara en las cantidades medidas de calor endotérmico (mayores/iguales a 5 J/g) en la DSC según ISO 11357-3 (versión alemana del 01 de abril de 2013). Ocurren exclusivamente flujos endotérmicos de calor.
- 45 Las partículas S o N de espuma pueden estar dotadas con un antiestático. Esto ocurre en una forma preferida de realización mediante recubrimiento.
- 50 A partir de las partículas S o N expandidas de espuma fabricadas de acuerdo con la invención, pueden fabricarse cuerpos moldeados (espumas) en espuma según procedimientos conocidos por los expertos.
- Por ejemplo, las partículas S o N expandidas de espuma pueden adherirse mutuamente en procedimientos continuos o discontinuos con ayuda de un adhesivo, por ejemplo con adhesivos de poliuretano conocidos de la

literatura.

5 Sin embargo, preferiblemente se sueldan mutuamente las partículas expandidas de espuma de poliésteres en un molde cerrado, bajo efecto del calor. Para ello se empaquetan 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 sueldan mutuamente hasta dar espuma, preferiblemente con una densidad en el intervalo de 8 a 300 kg/m³. Las espumas pueden ser productos semiterminados, por ejemplo placas, perfiles o pistas, o partes moldeadas listas con geometría simple o complicada. De acuerdo con ello, el concepto incluye espuma, productos semiterminados de espuma y partes moldeadas de espuma.

10 La presente invención se refiere por ello también a una espuma, que contiene partículas S o N expandidas de espuma, producibles, preferiblemente producidas por el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, la presente invención se refiere a una parte moldeada, producible, preferiblemente producida, a partir de partículas S o N expandidas de espuma producibles de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere también a una parte moldeada, que contiene partículas S o N expandidas de espuma, producible por el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 La presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de una parte moldeada, que comprende por lo menos las etapas de:

1. Fabricación de partículas S o N expandidas de espuma, de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención mencionado anteriormente, y

20 2. formación de espuma de las partículas S o N de espuma en un molde correspondiente, para obtener una parte moldeada.

En este procedimiento se fabrican primero partículas S o N expandidas de espuma de acuerdo con las etapas (i) a (iii) como se describió anteriormente. De modo opcional, a partir de las partículas S expandidas de espuma pueden fabricarse las partículas N de espuma, mediante producción posterior de espuma.

25 La etapa (2.) comprende la formación de espuma de las partículas S o N expandidas de espuma en un molde correspondiente, para obtener una parte moldeada.

30 En una forma preferida de realización, se ejecuta la etapa (2.), soldando mutuamente las partículas S o N expandidas de espuma en un molde cerrado, bajo efecto del calor. Para ello se empaquetan las partículas de espuma preferiblemente 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 sueldan mutuamente hasta dar partes moldeadas, preferiblemente con una densidad en el intervalo de 8 a 350 kg/m³. La relación de la densidad de la parte moldeada a la densidad aparente de la partícula expandida de espuma es al respecto en general > 1,1.

35 En una forma muy particularmente preferida de realización se obtienen las partes moldeadas de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, como procedimiento de llenado a presión o procedimiento de compresión, el procedimiento de inmersión de bordes, o procedimiento de ruptura-escisión o según carga previa de presión. En los documentos DE-A 25 42 453 y EP-A-0 072 499 se manifiestan los correspondientes procedimientos.

La presente invención se refiere también al uso de las partículas expandidas de espuma producibles de acuerdo con la invención, con un promedio de peso de partícula de 10 a 60 mg/partícula para la fabricación de las partes moldeadas.

40 Se ha hallado ahora que las partes moldeadas de partículas expandidas de espuma con un promedio de peso de partícula de 10 a 60 mg/partícula exhiben una elevada elasticidad de retroceso de acuerdo con DIN EN ISO 1856 (50%, 22h, 23°C) del 01 de enero de 2008 (rebote). El rebote es claramente mayor que el de las partes moldeadas que fueron fabricadas a partir de partículas expandidas de espuma conocidas de la literatura (JP 2004 143269).

45 Estas partes moldeadas muestran además buena resistencia a la tracción y a la compresión, un suficientemente bajo conjunto de compresión así como aceptable estabilidad a la temperatura, de modo que pueden ser usadas para los correspondientes usos en los campos del deporte y recreación, en la industria del empaque o de automóviles así como aplicaciones técnicas. En particular, estas partes moldeadas son adecuadas, debido al elevado rebote, para recubrimientos para pisos de establos como por ejemplo colchones para vacas o pisos para deportes o por ejemplo suelas para zapatos deportivos.

En virtud de los siguientes ejemplos se aclara la invención, sin limitarla por ello:

50 **Ejemplos:**

I. Poliésteres usados como pellas:

En los ejemplos de acuerdo con la invención se usaron los poliésteres alifáticos-aromáticos listados en la tabla 1.

Materiales usados:

Poliéster A:

- 5 Para la fabricación del poliéster se mezclaron 87,3 kg de dimetiltereftalato, 80,3 kg de ácido adipico, 117 kg de 1,4-butanodiol y 0,2 kg de glicerina junto con 0,028 kg de tetrabutylortotitanato (TBOT), en los que la relación molar entre componente de alcohol y componente ácido fue 1,30. Se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de 180°C y reaccionó a esta temperatura por 6h. A continuación se aumentó la temperatura hasta 240°C y se separó por destilación bajo vacío el exceso de compuesto dihidroxílico, en un periodo de tiempo de 3h. A continuación se dosificaron lentamente a 240°C 0,9 kg de hexametilendiisocianato en un periodo de 1h.

El poliéster A así obtenido exhibe una temperatura de fusión de 119°C y un peso molecular (Mn) de 23000 g/mol así como una MVR (a 190°C; 2,16 kg) de 3,3 g/10 min.

Este poliéster A fue granulado en un extrusor con granulación bajo agua (UWG) hasta partículas con un peso (promedio aritmético) de 40 mg (A1) y de 10 mg (A2).

15 Poliéster B:

Se mezcló el poliéster A con 0,1 % en peso, referido al poliéster, de talco (Micro Talc IT Extra) de la compañía Mondo Minerals B.V. y se realizó composición en un extrusor y se fabricó una UWG con un promedio de peso de partícula (promedio aritmético) de 10 mg.

Poliéster C:

- 20 Se fabricó poliéster C como se hizo con el poliéster A solo con 0,5 kg de hexametilendiisocianato.

El poliéster C así obtenido exhibía una MVR (a 190°C; 2,16 kg) de 8,8 g/10 min.

Tabla 1:

Poliéster	Molde de pella	Promedio de peso de pella (rango) [mg]	Punto de fusión (DSC) [°C]	MVR ISO 1133 (190 °C; 2,16kg) [cm ³ /10 min]	Dureza Shore DIN EN ISO 868
A1	UWG	40 (38 - 43)	115 - 125	2,5 - 5,0	D32
A2	UWG	10 (9 - 11)	115 - 125	2,5 - 5,0	D32
B	UWG	10 (9 - 11)	115 - 125	2,5 - 5,0	D32
C	UWG	40 (38 - 43)	115 - 125	8,3 - 13,8	D32

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

- 25 Los ensayos son ejecutados con un grado de llenado del recipiente de 80 %.

Ejemplos 1-13 y V1-V2 con relación de fases 0,34

- 30 Se calentaron 100 partes en peso (correspondientes a 26,9 % en peso, referido a la totalidad de la suspensión sin agente propelente) de la pella de poliéster, 265 partes en peso (correspondientes a 71,3 % en peso, referido a la totalidad de la suspensión sin agente propelente) de agua, 6,7 partes en peso de carbonato de calcio, 0,13 partes en peso de una sustancia con actividad superficial y la cantidad correspondiente de agente propelente (referida a la cantidad usada de pella), hasta la temperatura (IMT) de impregnación. A una temperatura de 50°C en la fase líquida se comprimió adicionalmente de modo parcial nitrógeno como coagente propelente y se ajustó una presión interior a una presión definida previamente (por ejemplo 8 bar o 14 bar). En la tabla 2 se encuentra la presión final ajustada con nitrógeno en la fase gaseosa. Si no hay ningún dato de presión, significa que en este ensayo no se comprimió adicionalmente con nitrógeno.

- 35 A continuación, al alcanzar la IMT y la correspondiente IMP (presión de impregnación) después de cumplirse el tiempo de retención, se reduce la presión mediante un dispositivo de reducción de presión y durante este tiempo se detiene la reacción con en total 350 partes en peso de agua fría a 26 °C como agente de enfriamiento, mediante

tres boquillas dispuestas en forma anular.

Ejemplo 14 con relación de fases 0,74

5 Se calentaron bajo agitación 100 partes en peso (correspondientes a 41,2 % en peso, referido a la totalidad de la suspensión sin agente propelente) de la pella de poliéster, 136 partes en peso (correspondientes a 56,0 % en peso, referido a la totalidad de la suspensión sin agente propelente) de agua, 6,7 partes en peso de carbonato de calcio, 0,13 partes en peso de una sustancia con actividad superficial y la cantidad correspondiente de agente propelente (referida a la cantidad usada de pella), hasta la temperatura (IMT) de impregnación. A 50°C en la fase líquida se comprimió adicionalmente nitrógeno y se ajustó una presión interior a una presión definida previamente de 8 bar.

10 A continuación, al alcanzar la IMT y la correspondiente IMP después de cumplirse el tiempo de retención, se reduce la presión mediante un dispositivo de reducción de presión y durante este tiempo se detiene la reacción con en total 350 partes en peso de agua fría a 26 °C como agente de enfriamiento, mediante tres boquillas dispuestas en forma anular.

Ejemplo 3 de comparación

15 Se realizó el ejemplo de comparación 3 como los ejemplos 1 a 13 y V1-V2, sin embargo se trabajó sin enfriamiento por medio de agua fría añadida (detención de la reacción).

En la tabla 2 se citan los parámetros exactos de fabricación de los ejemplos 1 a 14 y V1-V2 de acuerdo con la invención así como el ejemplo V3 de comparación así como las propiedades de las partículas S resultantes de espuma.

III. Fabricación de las partes moldeadas:

20 La fabricación de las partes moldeadas ocurrió en un equipo automático de moldeado EPP común en el mercado (tipo K68 de la compañía Kurtz GmbH). Con herramientas de las dimensiones 315x210x25 mm y 300*200*60 mm se fabricaron cuerpos de prueba cuadrados de diferentes espesores. Las partes moldeadas con 60 mm de espesor fueron fabricadas de acuerdo con el procedimiento de llenado a presión, las partes moldeadas con 25 mm de espesor fueron fabricadas de acuerdo con el procedimiento de llenado y ruptura.

25 Después de la fabricación se almacenaron las partes moldeadas por 16 h a 60°C.

En la tabla 3 se citan los resultados de las pruebas de las partes moldeadas.

Métodos de prueba:

Densidad aparente:

30 La determinación ocurrió siguiendo a DIN EN ISO 60: 2000-1. Al respecto, se empacaron las partículas de espuma con ayuda de un embudo con geometría definida (completamente lleno con el material a granel) en un cilindro de medición con volumen conocido, se retiró del cilindro de medición el exceso del material a granel con una barra recta y se estableció el contenido del cilindro de medición, mediante pesaje.

El embudo usado tiene una altura de 40 cm, un ángulo de abertura de 35° y una salida con 50 mm de diámetro. El cilindro de medición tenía un diámetro interior de 188 mm y un volumen de 10 l.

35 La densidad aparente (SD) se calcula a partir de la masa del material a granel [kg] / 0,01 [m³].

Como densidad aparente se indicó el valor medio de 3 mediciones, en kg/m³.

DSC:

Ejecución de acuerdo con ISO 11357-3 (versión alemana del 01.04.2013) con DSC Q100 de la compañía TA Instruments.

40 Para la determinación del punto de fusión del poliéster usado en forma de pella, se calentaron 3 -5 mg en una primera carrera entre 20°C y 200°C con una rata de calentamiento de 20 °C/min, a continuación se enfrió con 10 °C/min hasta 20°C, seguido por otro ciclo de calentamiento (segunda carrera) con una rata de calentamiento de 10°C/min.

Como punto de fusión se indicó la temperatura del máximo de pico en la segunda carrera.

45 Para la caracterización de la estructura cristalina de la partícula expandida de espuma, se calentaron 3 -5 mg entre 20°C y 200°C con una rata de calentamiento de 20 °C/min y se determinó el flujo resultante de calor.

Calidad de impregnación

La calidad de impregnación fue determinada de acuerdo con una escala de notas:

- Insuficiente

o Aceptable

5 + Buena

La calidad de impregnación fue valorada de acuerdo con tres criterios:

- Homogeneidad de una carga (distribución del tamaño de partícula PGV)

- Calidad de la superficie de la partícula

- estructura celular de la partícula.

10 Cada criterio fue clasificado de acuerdo con la escala de notas anterior. La nota total de la calidad de impregnación fue la peor nota individual.

Criterio de homogeneidad de una carga:

15 La carga Las partículas de espuma fue material que no formó espuma o la formó de manera incompleta, con una criba con el ancho de malla $M = PD * 1,25$, en la que PD para UWG correspondía al promedio de diámetro de partícula y para pella en cuerda al diámetro más largo de la intersección redonda o elipsoide. Para una homogeneidad insuficiente, la porción retenida por la criba fue superior a 15 %, es decir la fracción buena (rendimiento) fue <85%. Para una homogeneidad aceptable, la porción retenida por la criba estuvo entre 5% y 15% y para una buena homogeneidad la porción retenida por la criba fue <5%, es decir el rendimiento estuvo por encima de 95%.

20 Criterio de calidad de la superficie de la partícula

Para una superficie no satisfactoria de partícula, la partícula estaba completamente colapsada. Para una superficie aceptable de partícula, la superficie de partícula era rugosa y opaca. Para una buena superficie de partícula la partícula era abultada, la superficie era lisa y brillante.

Criterio de estructura celular de la partícula:

25 Para una estructura celular no satisfactoria estaba presente en el centro material compacto, sin embargo parcialmente también en la periferia de la partícula de espuma, o había celdas (aunque sólo pocas) sobre la totalidad del volumen de la partícula de espuma, con puente de celda o pared de celda con un espesor > 500µm.

30 Una estructura celular aceptable significaba una completa impregnación de la partícula de polímero (estructura celular sobre la totalidad de volumen de la partícula de espuma, sin núcleo compacto o los puentes de celda o paredes de celda exhibían en el centro un espesor entre 150µm y 500µm. La envoltura exterior de la partícula de espuma era desde celda fina hasta compacta, en un espesor de capa de <500 µm.

Para una buena estructura celular, el espesor de los puentes de celda o paredes de celda en el centro era inferior a 150µm. La envoltura exterior de la partícula de espuma es desde celda fina hasta compacta en un espesor de capa de <500 µm.

35 Naturaleza de celda cerrada

La determinación de la fracción de volumen de celda cerrada ocurrió siguiendo a DIN EN ISO 4590 del 01 de agosto de 2003.

Densidad promedio de celdas

40 La evaluación de la estructura de espuma ocurrió mediante análisis de cuadro óptico con un POREISCAN Advanced Plus de la compañía Goldlücke Ingenieurleistungen. Para ello se partieron por la mitad en cada caso 10 partículas de espuma y se investigó en cada caso una intersección. Para partículas de espuma no esferoides, por ejemplo alargadas, en forma de cilindro o elipsoides, la división ocurrió en dirección de la dimensión más larga.

El promedio de densidad celular es la relación entre el número de celdas en la intersección y la intersección y se indica en $1/\text{mm}^2$.

ES 2 652 344 T3

El valor es asignado en una clasificación:

Clasificación Densidad celular media [$1/\text{mm}^2$]

F celda fina > 100

N celda normal 10 - 100

5 G celda gruesa <10

Grado de compresión VG

El grado de compresión VG es la relación de densidad de la parte moldeada (densidad FT) a densidad aparente (SD). $VG = \text{densidad FT } [\text{kg}/\text{m}^3] / \text{SD } [\text{kg}/\text{m}^3]$.

Conjunto de compresión (DVR)

10 El conjunto de compresión fue determinado siguiendo a DIN EN ISO 1856, método C. Después de retirar el cuerpo de prueba del dispositivo de prueba se midió el espesor justo 24 h después de recuperar el cuerpo de prueba.

Almacenamiento en temperatura

Se colocaron los cuerpos de prueba (180 x 60 x 40 mm) en la cámara caliente (100°C) calentada previamente a la temperatura de almacenamiento correspondiente y se almacenaron a esta temperatura por 240 h. Evaluación de las superficies/bordes como sigue:

15 Se evaluaron las superficies y bordes de los cuerpos de prueba durante el tiempo de almacenamiento, cada 24 h de modo correspondiente a una escala de notas. Para esto se sacaron los cuerpos de prueba brevemente de la cámara caliente.

Evaluación	Nota
Ningún cambio	1
Borde deteriorado	2
Borde desintegrado	3
Desintegración del borde más deterioro de 0 a 5 mm de profundidad en la superficie	4
Desintegración del borde más 5 a 10 mm de profundidad en la superficie	5
La muestra se desintegra bajo ligera presión del pulgar	6

20 Una vez terminado el almacenamiento bajo temperatura, los cuerpos de muestra fueron retirados cuidadosamente de la cámara caliente, almacenados a temperatura ambiente por 24h a condiciones ambientales y a continuación se midieron los cambios dimensionales con el pie de rey.

El cambio dimensional (longitud, ancho, altura) es calculado según la siguiente fórmula:

$$DA = [(L_0 - L_1)/L_0] \times 100$$

25 DA = cambio dimensional en %

Lo = dimensión original

L1 = dimensión después del almacenamiento en caliente

La estabilidad a la temperatura estaba en orden (i.O.), cuando las superficies y bordes no mostraron ningún cambio y los promedios de cambio dimensional en la longitud, ancho y altura eran < 10%.

30 Tabla 2:

Ej.	Poli-éster	Agente prope-lente	Con-centra-ción	Compre-sión con N2 a 50°C	Tiempo de retención (intervalo)	IMT [°C]	SD [kg/m^3]	Calidad de impreg-	Natura-leza de celda	Densi-dad celular	DSC Σ flujo de calor
-----	------------	--------------------	-----------------	---------------------------	---------------------------------	----------	-------------------------------	--------------------	----------------------	-------------------	-----------------------------

ES 2 652 344 T3

		[%]	de agente propelente [%]	en presión interior [bar]	IMT-5°C a IMT+2°C) [min]			nación [Nota]	cerrada [%]	media Clasificación	[J/g]
1	A1	Butano	24	8	21	110	90	+	>95	N	11,6
2	A1	Butano	24	8	33	109	75	+	>95	N	14,7
3	A1	Butano	24	14	36	110	66	+	>95	N	18,5
4	A1	Butano	18	8	36	110	70	+	>95	N	10,1
5	A1	Butano	12	8	28	110	75	+	>95	N	14,3
6	A1	CO2	10	-	11	111	164	+	>95	N	12,5
7	A1	CO2	10	5	7	111	122	+	>95	N	13,0
8	A2	Butano	24	8	16	108	90	+	>95	N	9,2
9	A2	Butano	24	8	21	109	55	+	>95	N	11,7
10	B	Butano	24	8	19	105	90	+	>95	F	14,4
11	B	Butano	24	8	17	108	50	+	>95	F	11,9
12	C	Butano	24	8	38	110	68	+	>95	N	11,1
13	B	Butano	24	-	18	105	96	+	>95	F	9,8
14	A1	Butano	24	8	39	110	66	+	>95	G	10,9
V1	A1	Butano	24	8	3	110	> 300	-	n.a.	n.a.	n.a.
V2	A2	Butano	24	8	3	108	> 300	-	n.a.	n.a.	n.a.
V3	A1	Butano	24	8	33	109	67	-	>95	N	11,3
n.a. ninguna o escasa expansión de la partícula de pella, en la prueba no era aplicable o no tenía sentido											

Tabla 3:

Parte moldeada	Partícula de espuma (Tabla 2)	VG	Densidad de la parte moldeada DIN EN ISO 845 (1 de octubre de 2009) [kg/m ³]	Resistencia a la tracción DIN EN ISO 1798 (1 de abril de 2008) [kPa]	Elongación de ruptura DIN EN ISO 1798 (1 de abril de 2008) [%]	Elasticidad de retroceso DIN EN ISO 8307 (1 de marzo de 2008) [%]	Conjunto de compresión DIN EN ISO 1856 (50%,22h,23°C) (01 de enero de 2008) [%]	Almacenamiento a T (240h/100°C)
FT-1	Ejemplo 1	2,4	215	950	80	62	-	i.O.
FT-2	Ejemplo 1	1,8	160	645	110	63	6,9	i.O.
FT-3	Ejemplo 3	1,4	107	350	140	64	12,6	i.O.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de partículas expandidas de espuma a partir de una pella, que contiene por lo menos un poliéster degradable biológicamente, el cual se compone de:
- 5 A1) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o mezclas de ellos,
- A2) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido tereftálico
- B) 98,5 a 100 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o mezclas de ellos; y
- 10 C) 0,05 a 1,5 % en peso referido a los componentes A1) a A2) y B, de un compuesto o varios compuestos elegidos de entre el grupo consistente en:
- C1) un compuesto con por lo menos tres grupos capaces de formar éster,
- C2) un isocianato di o polifuncional,
- C3) un epóxido di o polifuncional;
- que comprende las siguientes etapas:
- 15 (i) fabricación de una suspensión que contiene una pella, la cual exhibe un promedio aritmético de peso de partícula de 10 a 60mg/partícula, en un medio de suspensión,
- (ii) impregnación de la pella presente en la suspensión de la etapa (i), con por lo menos un agente propelente físico, para obtener una pella cargada con agente propelente en suspensión, en la cual la mezcla se calienta bajo agitación hasta la temperatura IMT de reducción de presión y
- 20 (iii) reducción de la presión a la suspensión obtenida en la etapa (ii), después de haber transcurrido un tiempo de retención, y enfriamiento de la suspensión a la que se redujo la presión, con un agente de enfriamiento acuoso líquido, para obtener partículas expandidas de espuma,
- caracterizado porque es conducido en un medio de suspensión que tiene agua, se añade el agente propelente en la etapa (i) o en la etapa (ii) durante la fase de calentamiento o inmediatamente después de la fase de calentamiento,
- 25 y en la etapa (ii) después del calentamiento se mantiene la suspensión durante 3 a 100 minutos a una temperatura en el intervalo de IMT menos 5°C y IMT más 2°C y la relación de cantidad de agente enfriamiento a medio de suspensión es por lo menos 0,3.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque después del calentamiento se mantiene la suspensión durante 21 a 50 minutos a una temperatura en el intervalo de IMT menos 5°C a IMT más 2°C y la IMT está en el intervalo de 100 a 120°C.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se usa por lo menos un agente propelente físico elegido de entre el grupo de n-butano, iso-butano o CO₂.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como agente de formación de núcleo se usa 0,02% - 0,2 % en peso de talco, referido al poliéster degradable biológicamente.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa (ii) a una temperatura inicial por debajo del punto de fusión del poliéster, medido con la Calorimetría de Barrido Diferencial de acuerdo con ISO 11357-3 del 01 de abril de 2013, se aumenta en 2 a 15 bar la presión de gas sobre la suspensión, mediante compresión de nitrógeno.
6. Partículas expandidas de espuma que contienen por lo menos un poliéster degradable biológicamente es, que se compone por:
- 40 A1) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido brasílico o mezclas de ellos,
- A2) 40 a 60 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de un ácido tereftálico,
- B) 98,5 a 100 % molar, referido a los componentes A1) a A2), de 1,4-butanodiol o 1,3-propanodiol o mezclas de ellos; y
- 45

C) 0,05 a 1,5 % en peso referido a los componentes A1) a A2) y B, de un compuesto o varios compuestos elegidos de entre el grupo consistente en:

C1) un compuesto con por lo menos tres grupos capaces de formar ésteres,

C2) un isocianato di o polifuncional,

5 C3) un epóxido di o polifuncional;

con un promedio aritmético de peso de partícula de 10 a 60 mg/partícula y una densidad aparente de 5 a 150 kg/m³, obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

7. Procedimiento para la fabricación de una parte moldeada, caracterizado porque las partículas expandidas de espuma de acuerdo con la reivindicación 6 son transformadas en espuma en un molde.

10 8. Parte moldeada obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, que exhibe una elasticidad de retroceso, medida de acuerdo con DIN EN ISO 8307 del 1 de marzo de 2008, mayor a 50 %.

15 9. Uso de la parte moldeada de acuerdo con la reivindicación 8 para una cobertura para establos o suelos para deportes, para protectores corporales, para un acolchado protector en cascos para ciclistas, para elementos de revestimiento en la construcción de automóviles, para amortiguación del sonido y las oscilaciones, para empaques o suelas para zapatos.

Ilustración 1. Ejemplo para un DSC de una partícula de espuma

