

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 325**

51 Int. Cl.:

C08J 9/16	(2006.01)
B29C 44/34	(2006.01)
B29B 9/06	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)
C08J 9/34	(2006.01)
C08J 9/236	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2016 PCT/EP2016/052676**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016 WO16131671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2016 E 16704561 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3259306**

54 Título: **Proceso para la producción de espumas a base de poliuretanos termoplásticos**

30 Prioridad:

17.02.2015 EP 15155374

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

18.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUDOLPH, HANS;
YAMAMOTO, ETSUHIRO;
NEGISHI, EIJI;
NOMURA, AKIRA y
TOMATA, TATSURO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 743 325 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

Proceso para la producción de espumas a base de poliuretanos termoplásticos

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de pellets expandidos a partir de un polímero fundido que comprende un agente de expansión. Los pellets expandidos de polímeros termoplásticos, especialmente de poliuretano termoplástico (TPU), tienen propiedades elásticas y tribológicas, por lo que son útiles en una amplia variedad de aplicaciones. Los ejemplos de usos para pellets expandidos de poliuretano termoplástico incluyen alfombrillas de gimnasia reutilizables, protectores corporales, elementos decorativos en la construcción de automóviles, amortiguadores de sonido y vibraciones, empaques o en suelas de zapatos. La alta elasticidad y la buena homogeneidad por parte de los pellets son de importancia decisiva para todos estos sectores.

El documento WO 2007/082838 describe un proceso para la producción de poliuretano termoplástico expandido que comprende un agente de expansión. Una primera etapa del proceso comprende extrudir un poliuretano termoplástico en pellets. Los pellets se impregnan con un agente de expansión en una suspensión acuosa a presión en una segunda etapa y se expanden en una tercera etapa. En una realización adicional del proceso, el poliuretano termoplástico se funde en una extrusora junto con un agente de expansión y la masa fundida se granula sin un dispositivo para evitar la formación de espuma. Los compuestos orgánicos volátiles se usan como agentes de expansión en la producción por extrusión.

El documento WO 2013/153190 se refiere a un método para producir gránulos expandidos a partir de una masa fundida de polímero que contiene propelente, que comprende las etapas de: a) presionar la masa fundida de polímero que contiene propelente a través de una placa perforada controlada a una temperatura de entre 150°C y 280°C en una cámara de granulación; b) triturar la masa fundida de polímero prensada a través de la placa perforada a temperatura controlada en gránulos de expansión individuales con un dispositivo de corte; c) descargar los gránulos de la cámara de granulación con una corriente de fluido, en donde el propelente contiene CO₂ o N₂ o una combinación de CO₂ y N₂, y un fluido controlado a una temperatura entre 10°C y 60°C y que tiene una presión de entre 0,7 bar y 20 bar por encima de la presión ambiental se hace fluir a través de la cámara de granulación, y en donde la presión y la temperatura del fluido en la cámara de granulación, así como la temperatura de la placa perforada, se seleccionan de tal manera que los gránulos en el fluido bajo presión son expandidos por el propelente que contienen de tal manera que se crean gránulos expandidos con una piel cerrada.

Si solo se usa una extrusora para producir partículas de poliuretano termoplástico espumado (E-TPU), a veces es difícil controlar todos los parámetros de procesamiento, tales como la temperatura, la presión y la velocidad de rotación, para lograr las propiedades deseadas del producto, como tamaño de célula, densidad, grosor de la capa de piel y relación celular independiente. El tiempo de retención y la variación de la velocidad de rotación en el proceso de producción son limitados.

El objeto de la presente invención era resolver los problemas mencionados anteriormente y proporcionar un proceso preciso y flexible para producir partículas de poliuretano termoplástico espumado.

Este problema se resolvió mediante un proceso para producir partículas de poliuretano termoplástico espumado que comprende las etapas de

- a) fundir un poliuretano termoplástico en una primera extrusora E1,
- b) inyectar un agente de expansión gaseoso en una segunda extrusora E2,
- c) impregnar el agente de expansión gaseoso de manera homogénea en la masa fundida de poliuretano termoplástico en una tercera extrusora E3,
- d) extrudir la masa fundida de poliuretano termoplástico impregnado a través de una placa de matriz y granular la masa fundida en un dispositivo de granulación bajo el agua en condiciones de temperatura y presión para formar partículas de poliuretano termoplástico espumado.

En la etapa a), el poliuretano termoplástico se funde en la primera extrusora E1, que es preferiblemente una extrusora de un solo tornillo. La viscosidad de la masa fundida del poliuretano termoplástico (TPU) se controla en determinado intervalo ajustando los parámetros tales como temperatura, presión y velocidad de rotación para obtener la viscosidad adecuada para la dosificación del gas y la alimentación constante a la segunda extrusora E2. El uso de una extrusora E1 solo para fundir TPU permite seleccionar una amplia gama de TPU que son independientes de la dureza y el peso molecular.

El poliuretano termoplástico puede ser cualquier poliuretano termoplástico (TPU) deseado conocido por un experto en la técnica. Los poliuretanos termoplásticos y sus métodos de fabricación se han descrito ampliamente, por ejemplo, en Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, *Kunststoffhandbuch*, volumen 7, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 1993.

En la etapa b) se inyecta un agente de expansión gaseoso en la masa fundida de poliuretano termoplástico en la

- segunda extrusora E2, que es preferiblemente una extrusora de doble tornillo. Preferiblemente, se usan CO₂ y/o N₂ y más preferiblemente una combinación de CO₂ y N₂ como agentes de expansión gaseosos. Se puede añadir adicionalmente un coagente de expansión a la masa fundida de polímero. Los coagentes de expansión útiles incluyen alcanos tales como etano, propano, butano, pentano, alcoholes tales como etanol, isopropanol, hidrocarburos halogenados o CFC o una mezcla de los mismos. El uso exclusivo de CO₂ y/o N₂ y también su combinación como agente de expansión es particularmente ventajoso, ya que son gases inertes, que no son inflamables, por lo que no pueden surgir atmósferas potencialmente explosivas en la fabricación. El uso de una extrusora E2 separada para inyectar agentes de expansión gaseosos permite prolongar el tiempo de inyección del agente de expansión gaseoso.
- 5
- 10 Si no se usa la etapa c), el agente de expansión gaseoso tendría que dispersarse adecuadamente controlando los parámetros de la segunda extrusora y el enfriamiento tendría que hacerse en la segunda mitad de la segunda extrusora E2, ajustando la forma del tornillo y controlando la temperatura.
- Las tres extrusoras E1, E2 y E3 están conectadas en serie, preferiblemente la extrusora E1 está conectada directamente a la extrusora E2 y la extrusora E2 está conectada directamente a la extrusora E3. Más preferiblemente, se usa una extrusora de un solo tornillo como extrusora E1 y extrusora E3, y una extrusora de doble tornillo se usa como extrusora E2.
- 15
- La impregnación del agente de expansión gaseoso de manera homogénea en la masa fundida de poliuretano termoplástico se lleva a cabo en una tercera extrusora E3. La estabilización y el enfriamiento de TPU mediante baja rotación y baja velocidad de cizallamiento se lleva a cabo controlando los parámetros de la tercera extrusora E3, que tiene una unidad de enfriamiento en el tornillo de forma especial, para obtener el tamaño celular, la gravedad, el grosor de la capa de piel y la relación celular independiente. El uso de una extrusora E3 separada para impregnar el agente de expansión gaseoso en la masa fundida de poliuretano termoplástico permite una mejor difusión del gas en el TPU fundido.
- 20
- En la etapa d), se realiza la extrusión de la masa fundida de poliuretano termoplástico impregnado a través de una placa de matriz y se granula la masa fundida en un dispositivo de granulación bajo en agua en condiciones de temperatura y presión para formar partículas de poliuretano termoplástico espumado (E-TPU).
- 25
- Preferiblemente, la densidad aparente de las partículas de poliuretano termoplástico espumado formadas en la etapa d) está en el intervalo de 30 a 250 kg/m³, preferiblemente en el intervalo de 100 a 200 kg/m³.
- Preferiblemente, el agua en el dispositivo de granulación bajo el agua tiene una presión en el intervalo de 1 a 20 bar y una temperatura en el intervalo de 10 a 50°C para lograr la densidad aparente deseada de las partículas de poliuretano termoplástico espumado.
- 30

Ejemplos

Materias primas:

Elastollan 1180A (TPU de BASF SE asequible en comercios)

- 35 Elastollan 1196A (TPU de BASF Japan asequible en comercios)

Elastollan ET880 (TPU de BASF Japan asequible en comercios)

Elastollan SP9324 (TPU de BASF SE asequible en comercios)

Prepolímero a base de agente reticulante poliéter polioli-MDI Aglutinante para forma de TPU

Elastan® C8008 C-B: 15%/MCP

- 40 La siguiente configuración de la máquina se usó para los ejemplos 1-12: se conectan 3 tipos diferentes de extrusoras y se conecta el siguiente equipo, respectivamente;

1. Secadora hasta la primera extrusora.
2. Sistema de dosificación de gas a la segunda extrusora.
3. Sistema de peletización bajo el agua a la tercera extrusora.

- 45 TPU se fundió en una primera extrusora. Las condiciones de temperatura se ajustaron dependiendo del grado de TPU utilizado.

Se inyectaron nitrógeno y/o dióxido de carbono en la segunda extrusora (extrusora doble de 46 mmφ) usando bombas de inyección.

Ajuste de la temperatura de la zona del calentador C1 a C12 y AD (adaptador)

ES 2 743 325 T3

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	AD
200	200	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	180	180

Condiciones de control

Velocidad de rotación: 47 rpm

5 Presión de salida: 7,5 MPa

Agentes de expansión:

N₂: Presión 8 MPa (0,4~0,5% vs. TPU)

CO₂: Presión 4 MPa (1,1~1,4% vs. TPU)

10 Se usó una tercera extrusora (extrusora simple de 65 mmφ con tornillo de rosca cuádruple con capacidad de enfriamiento) para la difusión de gas en el TPU fundido

Ajuste de la temperatura de la zona del calentador C1 a C4 y AD (adaptador)

Tornillo	C1	C2	C3	C4	AD
160	170	190	190	190	180

Condiciones de control

Velocidad de rotación: 24 rpm

15 Presión de entrada: 8 MPa

Presión de troquel: 9 MPa

Granulación bajo el agua:

Ajuste de temperatura del adaptador (entre filtro y matriz) y matriz

Adaptador	Matriz
188	200

20 El siguiente ajuste de la máquina se usó para los ejemplos comparativos 13 - 15: en los ejemplos comparativos se usó solo una extrusora, en donde se implementaron fusión de TPU, dosificación de gas y difusión de gas.

Ajuste de la temperatura de la zona del calentador C1 a C12 y AD (adaptador)

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	AD
160	180	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	180	180

Granulación bajo el agua:

25 Ajuste de temperatura del adaptador (entre filtro y matriz) y matriz

Adaptador	Matriz
188	200

Condiciones de moldeo:

ES 2 743 325 T3

Las partículas de espuma de TPU del ejemplo 1 - 15 se moldearon usando el aglutinante de PU Elastan C8008 y se prensaron durante 30 minutos a 80°C. Las propiedades físicas de las piezas moldeadas se resumen en la Tabla 1.

Pruebas:

- 5 La densidad del molde y la resistencia a la compresión se determinaron de acuerdo con JIS K 6767. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura se determinaron de acuerdo con JIS K 6400. La resistencia al desgarro y la resiliencia de rebote se determinaron de acuerdo con JIS K 7311. Se determinó el endurecimiento por compresión.

Tabla 1: Propiedades físicas de los Ejemplos 1-15

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
TPU de base	1180A		1180A		1180A		1196		ET880		SP9324		1180A		SP9324		1196A	
Gas	CO ₂		CO ₂		CO ₂ +N ₂		CO ₂		CO ₂		CO ₂		CO ₂ +N ₂		CO ₂ +N ₂		CO ₂ +N ₂	
Viscosidad de la masa fundida MFR [g/10 min]	5,4	5,4	16	16	5,4	5,4	1,1	1,1	1,1	10,2	10,2	23	5,4	23	1,1			
Reticulante [%]	5	5	5	-	5	5	5	5	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-
Densidad aparente de la partícula	170	200	170	170	160	200	160	180	190	210	230	240	110	230	No expandido			
Resistencia a la compresión	10%	0,05	0,06	0,05	0,05	0,07	0,11	0,12	0,13	0,05	0,06	0,07	0,03	0,05				
	25%	0,13	0,15	0,13	0,11	0,14	0,35	0,40	0,50	0,13	0,14	0,15	0,08	0,12				
	50%	0,28	0,30	0,27	0,25	0,25	0,75	0,90	0,95	0,24	0,25	0,27	0,16	0,24				
Módulo de elasticidad a la compresión	(MPa)	0,40	0,50	0,40	0,39	0,40	0,90	0,90	1,00	0,52	0,53	0,54	0,19	0,49				
Resiliencia de rebote	(%)	53	53	49	47	49	27	26	26	56	56	58	57	59				
Endurecimiento por compresión (23°C x 22 hr)	(%)	23	20	37	50	30	27	22	20	16	15	17						

REIVINDICACIONES

- 1, Un proceso para producir partículas de poliuretano termoplástico espumado que comprende las etapas de
- a) fundir un poliuretano termoplástico en una primera extrusora E1,
 - b) inyectar un agente de expansión gaseoso en una segunda extrusora E2,
- 5 c) impregnar el agente de expansión gaseoso de manera homogénea en la masa fundida de poliuretano termoplástico en una tercera extrusora E3,
- d) extrudir la masa fundida de poliuretano termoplástico impregnado a través de una placa de matriz y granular la masa fundida en un dispositivo de granulación bajo el agua en condiciones de temperatura y presión para formar partículas de poliuretano termoplástico espumado.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la densidad aparente de las partículas de poliuretano termoplástico espumado formadas en la etapa d) está en el intervalo de 30 a 250 kg/m³.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde CO₂, N₂ o una combinación de CO₂ y N₂ se usan como agente de expansión gaseoso.
- 15 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde una extrusora de un solo tornillo se usa como extrusora E1 y extrusora E3 y una extrusora de doble tornillo se usa como extrusora E2.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agua en el dispositivo de granulación bajo el agua tiene una presión en el intervalo de 1 a 20 bar y una temperatura en el intervalo de 10 a 50°C.