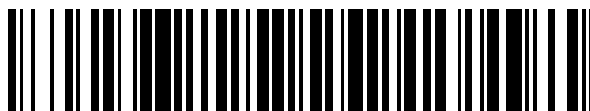


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 163**

51 Int. Cl.:

**C08L 75/04** (2006.01)

**C08J 9/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2014 PCT/CN2014/082594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15123960**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2014 E 14883292 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3109280**

54 Título: **Partícula de poliuretano termoplástico espumado y uso de la misma**

30 Prioridad:

**18.02.2014 CN 201410054599**

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

**13.03.2020**

73 Titular/es:

**MIRACL CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
No. 35 Changsha Road, ETDZ  
Yantai, Shandong 264006, CN**

72 Inventor/es:

**HUANG, BO;  
WANG, RENHONG;  
WANG, GUANGFU;  
ZHANG, SHENG y  
SUN, QIJUN**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 748 163 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**

Partícula de poliuretano termoplástico espumado y uso de la misma

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a perlas de poliuretano termoplástico expandido y a un método de preparación y a la aplicación de las mismas, perteneciendo al campo de los materiales plásticos expandidos.

**10 Descripción de la técnica relacionada**

El material de polímero expandido se prepara rellenando muchas burbujas en la matriz de plásticos usando métodos físicos o químicos. El material expandido tiene las ventajas de densidad baja, aislamiento térmico y acústico bueno, intensidad alta y absorción de energía, siendo así ampliamente usado en la industria de envasado, la industria manufacturera, la agricultura, el transporte, la industria militar, la industria aeroespacial, las necesidades diarias. Los tipos comunes de plásticos expandidos incluyen plásticos de poliuretano (PU) espumado blandos y duros, plásticos de poliestireno (PS) expandido, plásticos de polietileno (PE) expandido, plásticos de polipropileno (PP) expandido. Sin embargo, en el procedimiento de espumado de los plásticos de poliuretano expandidos, se encuentran habitualmente residuos nocivos de isocianato. Otra desventaja del material expandido es la carencia de capacidad de reciclado. Los productos plásticos de poliestireno expandido son difíciles de degradar, dando como resultado los problemas de "contaminación blanca" más probables. La Organización de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente ha decidido suspender el uso de productos plásticos de PS expandido. Los plásticos de polietileno expandido tienen un rendimiento escaso de resistencia al calor, no siendo por tanto adecuados para aplicaciones en entornos de alta temperatura.

El elastómero de poliuretano termoplástico (TPU) tiene las ventajas de intervalo de dureza amplio, excelente resistencia a la abrasión y resistencia mecánica, resistencia al agua, al aceite, a la corrosión química y al moldeo, siendo respetuoso con el medio ambiente y capacidad de reciclado, etc. Después de rellenarse en un molde, las perlas de poliuretano termoplástico expandido se moldean por calentamiento con vapor para obtener un producto espumado moldeado. Además de conservar el excelente rendimiento de la matriz original, el producto también tiene las ventajas de excelente resiliencia, diversidad de forma y baja densidad, siendo por tanto aplicable en un intervalo de temperatura más amplio. Basándose en las ventajas anteriores, se espera que el material de TPU expandido tenga una gama muy amplia de aplicaciones en muchos campos industriales (industria del automóvil y materiales de envasado) y campos de la vida diaria (materiales de calzado, almohadas y colchones).

Una perla de espuma moldeable basada en poliuretano termoplástico se ha divulgado en el documento WO 2007/082838. Sin embargo, las perlas de poliuretano termoplástico expandido informadas tienen las desventajas de estructura celular gruesa, aparición de "arrugas" sobre la superficie de las perlas y un rendimiento de producción bajo.

Además, para las perlas de poliuretano termoplástico expandido y los productos moldeados de las mismas, la resina de poliuretano termoplástico usada tiene un estrecho intervalo de temperatura de fusión y una alta viscosidad del fundido. Los segmentos blandos y duros se mezclan en cadenas de polímeros, y los segmentos duros pueden cristalizar debido a los puentes de hidrógeno entre cadenas moleculares, de forma que el material pertenece al material semicristalino. Para los procedimientos de moldeo posteriores, se requiere ablandar el material hasta un estado semifundido apropiado. Por tanto, la merma y deformación dimensionales del producto de espuma moldeado pueden verse afectadas por factores como la viscosidad del fundido de la resina, la cristalinidad y la movilidad de las cadenas de polímeros en el estado semifundido. Particularmente, los productos con una alta razón de expansión son más vulnerables a estos factores. Los inventores de la presente invención han intentado controlar la merma y la deformación de las partículas expandidas y los productos de los mismos ajustando la cristalinidad de la resina, el peso molecular del segmento blando, la distribución del peso molecular. Sin embargo, se produjeron diversos problemas en los procedimientos de producción de las perlas y moldeo del producto.

Además, para la aplicación en los campos de vida diaria (calzado, almohadas y colchones), lugares de ocio (revestimientos para el suelo), materiales de envasado de amortiguación, la mayoría de los clientes se centra en el aspecto de los productos de espuma moldeados. Dado que el producto de espuma se prepara mediante calentamiento con vapor para lograr la sinterización mutua entre las perlas expandidas, pueden generarse grietas, poros, arrugas o marcas de Carey sobre la superficie de sinterización entre las perlas expandidas. Para resolver este problema, la presión del vapor de moldeo se aumenta habitualmente para promover la sinterización entre las perlas expandidas. Sin embargo, el aumento de la presión del vapor de moldeo consume más energía, conduciendo así a un coste aumentado en el procedimiento de moldeo. Además, por consiguiente, se necesita un molde con una mayor resistencia a la presión, dando como resultado un coste aumentado en los equipos.

**Sumario de la invención**

Para resolver el problema técnico, la presente invención proporciona una perla de poliuretano termoplástico

5 expandido con un tamaño celular uniforme y un alto rendimiento de producción, y un método de preparación de la misma. El producto de espuma se obtiene moldeando con vapor de baja presión. Por tanto, incluso en la condición en la que se proporcionó un tiempo después del curado corto para restaurar el producto mermado y deformado, todavía puede obtenerse un producto de espuma con una deformación pequeña, una razón de merma dimensional baja respecto a la del molde, una excelente estabilidad dimensional y un buen aspecto superficial.

La solución técnica de la presente invención para resolver el problema técnico anterior es según la reivindicación 1.

10 Sobre la base de la solución técnica mencionada anteriormente, pueden aportarse las siguientes mejoras mediante la presente invención.

La viscosidad del fundido de las perlas de poliuretano termoplástico expandido a 180°C es de 8000-15000 poise.

15 La viscosidad del fundido se refiere a la viscosidad de una resina cuando se calienta hasta un estado de fusión en unas condiciones dadas, y puede medirse mediante un viscosímetro. La viscosidad del fundido refleja directamente la fluidez de la resina. Por ejemplo, cuando la viscosidad es baja, el moldeo por inyección es más fácil de realizar para productos delgados. Las unidades de la viscosidad incluyen centistoke y centipoise. El centistoke (cst) es la unidad más pequeña de la viscosidad cinemática, mientras que el centipoise (cP) es la unidad más pequeña de la viscosidad dinámica. Un centipoise es igual a 0,01 poise, es decir, 1 cP = 0,01 P.

20 La viscosidad del fundido de la resina de poliuretano termoplástico no cambia mucho en el procedimiento de espumado, y por tanto, la viscosidad del fundido de las perlas de poliuretano termoplástico expandido a 180°C en la presente invención puede obtenerse a través del ajuste de la resina de poliuretano termoplástico. La viscosidad del fundido del poliuretano termoplástico expandido a 180°C es de 8000-15000 poise, preferiblemente de entre 10000 y 13000 poise.

Además, la dureza Shore del poliuretano termoplástico es de 55-95 A, preferiblemente de 60-90 A.

30 La dureza es una medida física del grado de deformación por compresión o capacidad de resistencia a la perforación de un material. Existen dos tipos de dureza, dureza relativa y dureza absoluta. La dureza absoluta se usa habitualmente en la investigación científica, pero rara vez se usa en la práctica de la producción industrial. El sistema de dureza normalmente adoptado en el campo de los materiales expandidos es la dureza relativa, habitualmente identificada por lo siguiente: Shore, Rockwell y Brinell. La dureza Shore se usa generalmente para materiales de caucho para medir la capacidad de resistencia de la superficie de plásticos o cauchos contra la perforación de objetos duros. La relación de conversión entre la dureza Shore (HS) y la dureza Brinell (BHN) es HS = BHN/10 + 12. El método de prueba de la dureza Shore es tal como sigue: se inserta un medidor de dureza Shore en un material sometido a prueba, con un puntero en un dial del medidor conectado a una aguja de perforación a través de un muelle. La aguja perfora la superficie del objeto medido, y el valor mostrado en el dial del medidor es el valor de dureza.

40 Además, la velocidad de flujo del fundido (MI) del poliuretano termoplástico es de 5-50 g/10 min, preferiblemente de 10-45 g/10 min.

45 El valor anterior se mide aplicando un peso de 5 kg a 180°C según la norma ASTM-1238. ASTM representa la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, actualmente conocida como la Asociación Internacional para Pruebas de Materiales (IATM). En la década de 1880, para resolver las disputas y diversas opiniones de compradores y proveedores en la transacción de materiales industriales, se propuso establecer un comité técnico, responsable de organizar simposios técnicos para que representantes de todas las partes involucradas participaran y debatieran los problemas contenciosos en cuanto a especificaciones de materiales y procedimientos de prueba. 50 Las misiones de la ASTM son promover la salud y seguridad públicas, mejorar la calidad de vida, proporcionar materiales de partida, productos, sistemas y servicios confiables, y promover la economía nacional, regional y además internacional. La norma ASTM-1238 es una norma de la ASTM para someter a prueba una velocidad de flujo de fundido plásticos.

55 Además, el estabilizador del tamaño celular se selecciona del grupo que consiste en monolaurato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monoestearato de sorbitano y éster de ácido graso de sacarosa, o una mezcla de los mismos.

60 La separación de fases de los segmentos duros y blandos presentes dentro de las moléculas de la resina de poliuretano termoplástico usadas pueden dar como resultado una distribución no uniforme del agente espumante en la resina durante el procedimiento de espumado, y finalmente, las perlas expandidas tienen una distribución de tamaño celular gruesa y un tamaño celular irregular. El diámetro celular de las perlas de poliuretano termoplástico expandido de la presente invención es de 500 μm-800 μm. El estabilizador del tamaño celular facilita la entrada y la distribución uniforme del agente espumante volátil en la partícula de poliuretano termoplástico. La cantidad del 65 estabilizador del tamaño celular es de 1-10 partes en peso, preferiblemente de 2-8 partes en peso.

Además, el modificador de la viscosidad del fundido se selecciona del grupo que consiste en copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), resina de polipropileno-butadieno-estireno (ABS) y poliestireno-polietileno-polibutileno-poliestireno (SBS), o una mezcla de los mismos.

5 La preparación de las perlas de poliuretano termoplástico expandido y el producto de espuma de moldeo con cámara de vapor requiere el calentamiento del material hasta un estado ablandado. Dado que la cristalización se produce entre los segmentos duros en la resina de poliuretano termoplástico, las paredes de las células pueden deformarse durante la expansión, lo que conduce a la aparición de arrugas en la superficie de las perlas expandidas o a la resistencia insuficiente del producto de espuma, así como a una importante merma dimensional. Para evitar la merma del producto de espuma y las arrugas en la superficie de las perlas expandidas, la resina de poliuretano termoplástico debe tener una resistencia suficiente durante el procesado y no debe permitirse la tensión que conduce a la merma, es decir, las cadenas de polímero deben poder extenderse por sí mismas libremente durante la expansión de las paredes de las células. Después de que el modificador de la viscosidad del fundido se añade a la resina de poliuretano termoplástico, el intervalo de la temperatura de procesado del fundido se amplía, mejorándose así la movilidad de la cadena de polímero en el estado de fusión. La cantidad del modificador de la viscosidad del fundido añadida es de 1-35 partes en peso, preferiblemente de 5-30 partes en peso. Cuando la cantidad añadida es menor que 5 partes en peso, el efecto de mejora en la viscosidad del fundido del poliuretano termoplástico no es evidente, mientras que cuando la cantidad añadida es mayor que 30 partes en peso, se produce una gran disminución en la viscosidad del fundido del TPU, y puede producirse la ruptura de las células con mayor probabilidad durante la preparación de las perlas expandidas, lo que dificulta obtener las células cerradas.

Otra solución técnica de la presente invención para resolver el problema técnico anterior es tal como sigue: un método de preparación de una perla de poliuretano termoplástico expandido, que comprende las siguientes etapas:

25 (1) Para facilitar las operaciones posteriores en el procedimiento de espumado del poliuretano termoplástico, el poliuretano termoplástico puede procesarse previamente en el estado fundido mediante una extrusora para obtener partículas de poliuretano termoplástico con una forma deseada. El método usado normalmente se describe tal como sigue: mezclar de manera uniforme 100 partes en peso de un poliuretano termoplástico, 1-10 partes en peso de un estabilizador del tamaño celular y 1-35 partes en peso de un modificador de la viscosidad del fundido (también pueden añadirse otros aditivos como un antioxidante, un agente antiamarilleo, un agente antiestático) usando una máquina mezcladora de alta velocidad o una máquina mezcladora de mezcla madre; introducir la mezcla en una extrusora para fundirla; después enfriar en un tanque de agua para darles forma, cortar las tiras extruidas o granular el extruido fundido desde la boquilla, de forma que se obtienen partículas de poliuretano termoplástico.

35 (2) Poner las partículas de poliuretano termoplástico obtenidas en la etapa (1), un agente espumante volátil y agua en un recipiente a presión; aumentar la temperatura hasta 115-118°C (cerca del punto de reblandecimiento del poliuretano termoplástico); mantener la presión en el recipiente a presión a 18 bar-26 bar; después mantener la temperatura y la presión constantes en el recipiente a presión durante 20 minutos, descargar la suspensión del recipiente a presión al ambiente atmosférico, de forma que se obtienen perlas de poliuretano termoplástico expandido. Las perlas de poliuretano termoplástico expandido obtenidas en la presente invención tienen una densidad de 0,08-0,2 g/cm<sup>3</sup>.

Además, el agente espumante volátil es una mezcla de uno o más de propano, n-butano, isobutano, n-pentano e isopentano, y la cantidad añadida es de 1-40 partes en peso.

45 La presente invención además incluye una aplicación de las perlas de poliuretano termoplástico expandido en la fabricación de un producto de espuma de poliuretano termoplástico expandido. El producto de espuma de poliuretano termoplástico expandido es un producto moldeado obtenido después de expandir y sinterizar las perlas de poliuretano termoplástico expandido con vapor a 1-3 bar.

50 El producto moldeado de poliuretano termoplástico expandido se obtiene después de expandir y sinterizar las partículas expandidas calentando con vapor a 1-3 bar. Las partículas de poliuretano termoplástico expandido de la presente invención todavía pueden usarse para obtener un producto de espuma con excelente rendimiento con la presión de moldeo incluso tan baja como de 1 bar-1,5 bar.

55 Las ventajas técnicas de la presente invención son tales como siguen: las perlas de poliuretano termoplástico expandido preparadas en la presente invención tienen un tamaño celular uniforme y una tasa de producción alta. Las perlas de poliuretano termoplástico expandido todavía tienen un buen rendimiento de sinterizado incluso a una baja presión de vapor, y el producto de espuma moldeado obtenido tiene una ventaja de una deformación limitada, una razón de merma dimensional baja con respecto al molde, una estabilidad dimensional excelente y un buen aspecto superficial.

#### Descripción detallada de la invención

65 La descripción de los principios y las características de la presente invención se proporcionan a continuación. Los ejemplos enumerados se usan sólo para la explicación de la presente invención, y no pretenden limitar el alcance de

la presente invención.

La partícula de elastómero de poliuretano termoplástico de material de partida se prepara habitualmente mezclando isocianato, un compuesto que contiene hidrógeno activo con una masa molar de 500-10000 g/mol y un extendedor de cadena con una masa molar de 50-500 g/mol, en la que se añade un catalizador durante la producción.

Los materiales de partida preferidos para producir las partículas de poliuretano termoplástico en la presente invención se describen por medio de ejemplos tal como sigue:

El isocianato incluye series alifáticas, alicíclicas, aromáticas y aralifáticas. Se prefiere diisocianato, tal como diisocianato de tolueno (TDI), metano-2,2'-diisocianato de difenilo (MDI) (en el que 2,2'- puede reemplazarse con 2,4'- ó 4,4'-), isocianato de 3-isocianatometilen-3,5,5-trimetilciclohexilo (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), metanodiisocianato de dicitohexilo (HMDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CHDI) o dimetilendiisocianato de ciclohexano (HXDI), y de manera especial preferiblemente metano-4,4'-diisocianato de difenilo (MDI).

El compuesto que contiene hidrógeno activo incluye poliol de poliéster, poliéter poliol y poliol de policarbonato. Se prefieren poliol de poliéster que tiene una masa molar de 800-1200 g/mol y poliéter poliol que tiene una masa molar de 500-2000 g/mol. Se prefiere especialmente poliéter poliol, en el que el número promedio de funcionalidades es de 1,8-2,5, preferiblemente de 1,9-2,0, y se prefiere especialmente 2. Los ejemplos incluyen adipato de polietilenglicol (PEA), adipato de polidietilenglicol (PDA), adipato de polibutilenglicol (PBA), adipato de polipropilenglicol (PPA), polioxipropilenglicol, politetrametilen éter glicol (PTMEG), y se prefieren especialmente adipato de polibutilenglicol (PBA) y politetrametilen éter glicol (PTMEG).

El extendedor de cadena incluye un compuesto de diol alifático, aromático o alicíclico que tiene una masa molar de 50-500 g/mol. Los ejemplos incluyen etilenglicol (EG), 1,4-butanodiol (BDO), 1,2-propilenglicol (PG), 1,6-hexanodiol (HD), bis(2-hidroxietil) éter de hidroquinona (HQEE), bis(hidroxietil) éter de resorcinol (HER), dipropilenglicol (DPG), 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), y se prefiere especialmente 1,4-butanodiol (BDO).

El catalizador aumenta la velocidad de reacción entre el grupo isocianato y el grupo hidroxilo. El catalizador comúnmente usado incluye trietilendiamina, dimetilciclohexilamina, trietilamina(N, N, N',N'-tetraetilmetilendiamina), 1,4-dimetilpiperazina, dilaurato de dibutiltestaño, isooctanoato de potasio, titanato de tetrabutilo y titanato de tetraisopropilo.

La partícula de elastómero de poliuretano termoplástico se produce de manera continua usando un método convencional, tal como tipo de reacción de extrusión de extrusora, o a través del método de un recipiente o de prepolímeros.

Los tipos de perlas de poliuretano termoplástico usados en los ejemplos y ejemplos de control y las proporciones añadidas de cada componente se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Tipo de perla			Estabilizador de tamaño celular		Modificador de viscosidad del fundido	
	MI (g/10 min)	Cantidad añadida	Tipo	Cantidad añadida	Tipo	Cantidad añadida
T1	20	100	Estearato de dihidroxipropilo	5	EVA	10
T2	25	100	Monolaurato de sorbitano	3	PVC	15
T3	30	100	Éster de ácido graso de sacarosa	2	ABS	10
T4	20	100	Estearato de dihidroxipropilo	5	-	-
T5	25	100	-	-	PVC	15
T6	20	100	-	-	-	-

Ejemplo de referencia 1:

Se mezclaron de manera uniforme 100 partes de partícula de TPU que tenían un MI de 20 g/10 min, 5 partes en

5 peso de estearato de dihidroxipropilo, 10 partes en peso de EVA mediante una mezcladora de alta velocidad; y luego se puso la mezcla en una extrusora de doble husillo para el mezclado del fundido. Se extruyó la mezcla fundida en tiras usando una extrusora con una boquilla que tenía un diámetro de 2 mm; se enfriaron las tiras para darles forma en un tanque de agua, y se granularon mediante una máquina de granulación y de formación de granza para obtener partículas de poliuretano termoplástico.

10 Se añadieron 100 partes en peso de las partículas de poliuretano termoplástico obtenidas anteriormente y 400 partes en peso de agua en un autoclave de 10 l; y se añadieron 30 partes en peso de un agente espumante de n-butano mientras se agitaba. Se calentó el autoclave hasta 118°C y se mantuvo a esta temperatura durante 20 minutos; se abrió una válvula de descarga en la parte inferior del autoclave para descargar la mezcla del autoclave al ambiente atmosférico para obtener las partículas de poliuretano termoplástico expandido. Las perlas de poliuretano termoplástico expandido obtenidas tienen una densidad de la espuma de 0,16 g/cm<sup>3</sup>, y un diámetro celular de 550 µm.

15 Se rellenaron las perlas de poliuretano termoplástico expandido obtenidas en un molde con la longitud de 300 mm, la anchura de 250 mm y el grosor de 50 mm. Se sinterizaron las partículas y se comprimieron un 10 por ciento en el molde mediante el vapor con la presión de 1,4 bar. Luego se obtuvo un producto de espuma moldeado de poliuretano termoplástico expandido. Después de reposar durante 2 horas a 50°C x el 50% de HR, se secó el producto de espuma durante 2 horas en una cámara termostática a 80°C. Después de mantenerse durante 2 horas a 20 25°C x el 50% de HR, se evaluó su rendimiento, tal como se muestra en la tabla 2.

#### Ejemplo de referencia 2

25 Se añadió monolaurato de sorbitano, usado como estabilizador del tamaño celular, en 100 partes de TPU que tenían un MI de 25 g/10 min. Se usó PVC como un modificador de la viscosidad del fundido. Se estableció la temperatura de espumado a 116°C, y se usó n-pentano como un agente espumante. Además de los descritas anteriormente, se obtuvieron perlas de poliuretano termoplástico expandido y un producto de espuma moldeado de poliuretano termoplástico expandido usando el mismo método descrito en el ejemplo 1. La evaluación del rendimiento se muestra en la tabla 2.

#### 30 Ejemplo 3

35 Se añadió éster de ácido graso de sacarosa, usado como un estabilizador del tamaño celular, en 100 partes de TPU que tenían un MI de 30 g/10 min. Se usó ABS como un modificador de la viscosidad del fundido. Se estableció la temperatura de espumado a 115°C, y se usó n-butano como un agente espumante. La presión de moldeo con vapor fue de 1,2 bar. Además de las descritas anteriormente, se obtuvieron perlas de poliuretano termoplástico expandido y un producto de espuma moldeado de poliuretano termoplástico expandido usando el mismo método descrito en el ejemplo 1. La evaluación del rendimiento se muestra en la tabla 2.

#### 40 Ejemplo comparativo 1

45 Se obtuvieron perlas de poliuretano termoplástico expandido y un producto de espuma moldeado de poliuretano termoplástico expandido usando el mismo método descrito en el ejemplo 1, excepto que se añadió estearato de dihidroxipropilo solo en 100 partes de una partícula de TPU que tenía un MI de 20 g/10 min como un estabilizador del tamaño celular. La evaluación del rendimiento se muestra en la tabla 2.

#### Ejemplo comparativo 2

50 Se obtuvieron perlas de poliuretano termoplástico expandido y un producto de espuma moldeado de poliuretano termoplástico expandido usando el mismo método descrito en el ejemplo 2, excepto que se añadió PVC solo en 100 partes de un TPU que tenía un MI de 25 g/10 min como un modificador de la viscosidad del fundido. La evaluación del rendimiento se muestra en la tabla 2.

#### 55 Ejemplo comparativo 3

Se obtuvieron perlas de poliuretano termoplástico expandido y un producto de espuma moldeado de poliuretano termoplástico expandido usando el mismo método descrito en el ejemplo 2, excepto que no se añadieron estabilizadores del tamaño celular o modificadores de la viscosidad del fundido en 100 partes de una partícula de TPU que tenía un MI de 20 g/10 min. La evaluación del rendimiento se muestra en la tabla 2.

60 Las condiciones del procedimiento de producción y las propiedades físicas de las partículas de poliuretano termoplástico expandido y la evaluación del rendimiento de los productos de espuma moldeados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

	Perla	Agente espumante		Temperatura de espumado	Densidad de partícula	Diámetro celular	Presión de moldeo	Deformación del producto de espuma.	Propiedades superficiales del producto de espuma.
		Tipo	Cantidad añadida						
Ejemplo 1	T1	n-butano	30	118	0,16	550	1,4	○	○
Ejemplo 2	T2	n-pentano	35	116	0,12	600	1,3	○	○
Ejemplo 3	T3	n-butano	28	115	0,18	620	1,2	○	○
Ejemplo comparativo 1	T4	n-pentano	30	118	0,16	570	1,4	○	x
Ejemplo comparativo 2	T5	n-pentano	35	116	0,13	625	1,3	△	x
Ejemplo comparativo 3	T6	n-butano	30	118	0,15	680	1,4	x	○

Se implementaron diversas evaluaciones según los siguientes métodos.

1. Deformación del producto de espuma

- 5 Se observó el aspecto del producto moldeado de espuma mediante un método macroscópico. El producto de espuma en el que no se observa merma ni arrugas (tiras mayores de 1 cm) se evalúa como  $\circ$ , mientras que el producto de espuma en el que se observa que existen solo arrugas pero no merma se evalúa como  $\Delta$ ; y el producto moldeado de espuma que tiene muchas arrugas y una forma general irregular se evalúa como  $\times$ .

10 2. Propiedades superficiales del producto de espuma

Se observa la superficie del producto de espuma moldeado. Se calcula un número de espacios promedio entre las perlas expandidas de más de  $1\text{ cm}^2$  por  $10\text{ cm}^2$  de área. Se determina la siguiente observación tal como sigue:

- 15  $\circ$  indica que el número es menor de 100; y

$\Delta$  indica que el número es mayor de 100.

- 20 Tal como puede observarse de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores, las perlas de poliuretano termoplástico expandido preparadas en los ejemplos de 1 a 3 tienen un tamaño celular uniforme y una tasa de rendimiento de producción alta. En comparación con los ejemplos comparativos de 1 a 3, los productos de espuma moldeados obtenidos en los ejemplos de 1 a 3 tienen una deformación limitada, y no se observan mermas o arrugas (tiras mayores de 1 cm); los espacios entre las perlas expandidas son pequeños; la razón de merma es baja, y la estabilidad dimensional y el aspecto superficial son excelentes.

25



**REIVINDICACIONES**

1. Perlas de poliuretano termoplástico expandido, que consisten en componentes de las siguientes partes en peso: 100 partes de un poliuretano termoplástico, 1-10 partes de un estabilizador del tamaño celular y 5-30 partes de un modificador de la viscosidad del fundido,
- 5
- en las que el estabilizador del tamaño celular se selecciona del grupo que consiste en monolaurato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monoestearato de sorbitano y éster de ácido graso de sacarosa, o una mezcla de los mismos,
- 10
- el modificador de la viscosidad del fundido se selecciona del grupo que consiste en copolímero de etileno-acetato de vinilo, resina de polipropileno-butadieno-estireno y poliestireno-polietileno-polibutileno-poliestireno, o una mezcla de los mismos,
- 15
- en las que las perlas de poliuretano termoplástico expandido pueden obtenerse mediante las siguientes etapas:
- (1) mezclar 100 partes en peso de un poliuretano termoplástico, 1-10 partes en peso de dicho estabilizador del tamaño celular y 5-30 partes en peso de dicho modificador de la viscosidad del fundido; introducir la mezcla en una extrusora para fundirla; obtener partículas de poliuretano termoplástico cortando las tiras extruidas enfriadas en un tanque de agua, o realizando la granulación bajo el agua sobre la masa extruida fundida mediante una matriz; y
- 20
- (2) añadir las partículas de poliuretano termoplástico obtenidas en la etapa (1), un agente espumante volátil y agua en un recipiente a presión; aumentar la temperatura hasta 115-118°C; mantener la presión en el recipiente a presión a 18-26 bar; después mantener la temperatura y la presión constantes en el recipiente a presión durante 20 minutos, descargar la suspensión del recipiente a presión al ambiente atmosférico, obtener las perlas de poliuretano termoplástico expandido.
- 25
2. Perlas de poliuretano termoplástico expandido según la reivindicación 1, en las que la viscosidad del fundido de las perlas de poliuretano termoplástico expandido a 180°C es de 8000-15000 poise.
- 30
3. Perlas de poliuretano termoplástico expandido según la reivindicación 1, en las que una dureza Shore del poliuretano termoplástico es de 55-95 A.
- 35
4. Perlas de poliuretano termoplástico expandido según la reivindicación 1, en las que la velocidad de flujo del fundido del poliuretano termoplástico es de 5-50 g/10 min.
5. Perlas de poliuretano termoplástico expandido según la reivindicación 1, en las que el agente espumante volátil es una mezcla de uno o más de propano, n-butano, isobutano, n-pentano e isopentano; y la cantidad añadida del agente espumante volátil es de 1-40 partes en peso.
- 40
6. Uso de las perlas de poliuretano termoplástico expandido según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en la fabricación de un producto de poliuretano termoplástico expandido.
- 45
7. Uso según la reivindicación 6, en el que el producto es un producto moldeado obtenido expandiendo y sinterizando las perlas de poliuretano termoplástico expandido tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 con vapor a 1-3 bar.