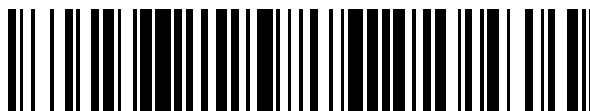


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 075**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/12** (2006.01)

**C08J 9/16** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2013 PCT/EP2013/057655**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13153190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2013 E 13720822 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 2836543**

54 Título: **Procedimiento para la producción de granulado expandido**

30 Prioridad:

**13.04.2012 EP 12164076**

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

**08.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUDOLPH, HANS;  
KLOSTERMANN, RAINER;  
KAMINSKY, TORBEN;  
LOHAUS, BERND;  
AHLERS, JÜRGEN;  
SCHMIED, BERNHARD;  
GUTMANN, PETER;  
HAHN, KLAUS;  
PRISSOK, FRANK;  
MARTEN, ELKE y  
DÄSCHLEIN, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 786 075 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la producción de granulado expandido

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de granulado expandido a partir de una masa fundida polimérica conteniendo espumante. El granulado expandido de polímeros termoplásticos, particularmente de poliuretano termoplástico (TPU), puede utilizarse, debido a las propiedades elásticas y tribológicas, en una amplia variedad de aplicaciones. Los granulados expandidos de poliuretano termoplástico pueden usarse, por ejemplo, para colchonetas de gimnasia reutilizables, protectores corporales, elementos de revestimiento en la construcción de automóviles, amortiguadores de ruido y de vibraciones, envases o en suelas de calzado. En todos estos ámbitos son de gran importancia una alta elasticidad y una buena homogeneidad de las partículas del granulado.

Las espumas, particularmente también las espumas de partículas, se conocen desde hace tiempo y se han descrito en múltiples ocasiones en la literatura, por ejemplo, en la Enciclopedia Ullmann de la Química Industrial ("Enzyklopädie der technischen Chemie"), 4ª Edición, vol. 20, pág. 416 y siguientes.

15 De la WO 2007/082838 A1 se conoce un procedimiento para la producción de poliuretano termoplástico expandido conteniendo espumante. En ella, en un primer paso se extrusiona un poliuretano termoplástico para dar un granulado. En un segundo paso, el granulado se impregna en suspensión acuosa a presión con un espumante y, en un tercer paso, se expande. En otro modo de operación del procedimiento, el poliuretano termoplástico se funde junto con un espumante en una extrusora y la masa fundida se granula sin un dispositivo, que evita un espumado. En la producción con procedimientos de extrusión se utilizan compuestos orgánicos volátiles como espumante.

20 También de la WO 2011/086030 A2 se conocen granulados expansibles. En estos granulados expansibles está encerrado un espumante orgánico. Un espumado prematuro durante la granulación se evita a través de una granulación subacuática presurizada. Un espumado y/o una expansión se lleva a cabo sólo en un tratamiento posterior a la granulación, por ejemplo, bajo la acción de aire caliente o vapor de agua caliente.

25 El empleo de un procedimiento de extrusión para la producción de granulados expandidos de TPU posibilita una producción continua y con ello un rápido procesamiento de los más diversos grados de dureza, así como el rápido cambio de otras propiedades, como, por ejemplo, el color de las partículas expandidas producidas.

30 En la producción directa de granulados expandidos por medio de extrusión se presenta, sin embargo, el problema de que al espumar las partículas no se origina ninguna piel cerrada, y las partículas expandidas colapsan, de forma que no pueden producirse partículas con baja densidad aparente. Resulta asimismo desfavorable que los espumantes utilizados son combustibles y difíciles de procesar, debido al riesgo de explosión existente. Además, los granulados expandidos elaborados tienen que almacenarse antes de suministrarse, hasta que se haya evaporado el espumante combustible utilizado.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de granulado expandido a partir de una masa fundida polimérica conteniendo espumante, en el que los granos de granulado expandidos surjan con una piel cerrada, que no tenga los inconvenientes conocidos del estado actual de la técnica.

El objeto se resuelve con un procedimiento para la producción de granulado expandido a partir de una masa fundida polimérica conteniendo espumante que contiene un poliuretano termoplástico, comprendiendo los pasos:

- a) presionado de la masa fundida polimérica conteniendo espumante a través de una placa perforada templada a una temperatura entre 150°C y 280 °C en una cámara de granulación,
- 40 b) trituración de la masa fundida polimérica presionada a través de la placa perforada templada con un dispositivo de corte en granos de granulado en expansión individuales,
- c) evacuación de los granos de granulado de la cámara de granulación con una corriente de líquido,

45 donde el espumante contiene CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> o una combinación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> y la cámara de granulación es atravesada por un líquido templado a una temperatura entre 10 °C y 60 °C, cuya presión se encuentra de 0,7 bar a 20 bar por encima de la presión ambiental y donde la presión y la temperatura del líquido en la cámara de granulación, así como la temperatura de la placa perforada se seleccionan, de tal forma que los granos de granulado sean expandidos en el líquido sometido a presión por el espumante contenido, de tal forma que los granos de granulado expandido surjan con una piel cerrada, donde la densidad aparente del granulado expandido se encuentra entre 30 g/l y 250 g/l y donde la temperatura del líquido en la cámara de granulación se reduzca para una expansión no controlada del granulado, en que no se forma ninguna piel cerrada, y aumente para una expansión inexistente o

demasiado baja del granulado y donde la temperatura de la placa perforada se reduzca para una expansión no controlada del granulado, en que no se forma ninguna piel cerrada, y aumente para una expansión inexistente o demasiado baja del granulado.

5 En el paso a) del procedimiento se funde un polímero, se mezcla con un espumante, así como opcionalmente otros aditivos y a continuación se presiona a través de la placa perforada. Esto se lleva a cabo en general con la ayuda de una extrusora y/o de una bomba de masa fundida. Al usar una extrusora, por ejemplo, una extrusora de doble husillo, primero se plastifica el polímero y opcionalmente se mezcla con auxiliares. Durante la mezcla, el material contenido en la extrusora se transporta en la dirección de la placa perforada templada. Si el espumante no se introdujo en la extrusora ya al principio con el polímero, puede añadirse al material tras recorrer un tramo parcial en la extrusora. El espumante y el polímero se mezclan al recorrer el restante tramo de la extrusora. Además, la masa fundida se lleva a la temperatura necesaria para la posterior granulación. La presión necesaria para presionar la masa fundida a través de la placa perforada puede aplicarse, por ejemplo, con una bomba de masa fundida. La presión necesaria para la granulación y la temperatura precisa de la masa fundida son función del polímero usado, así como de los auxiliares utilizados y del espumante empleado y son además función de la relación de mezcla de los componentes entre sí. A través de la placa perforada templada, la masa fundida polimérica llega a la cámara de granulación. A través de la cámara de granulación circula un líquido templado, cuya presión se encuentra de 0,7 bar a 20 bar por encima de la presión ambiental.

20 En la cámara de granulación, el polímero presionado a través de la placa perforada templada se transforma en hebras, que se trituran con un dispositivo de corte en granos de granulado en expansión individuales. El dispositivo de corte puede estar diseñado, por ejemplo, como cuchilla rotatoria rápida. La forma de los granos de granulado resultantes es, por una parte, función de la forma y tamaño de las aberturas en la placa perforada, por otra parte, la forma es función de la presión, con que la masa fundida se presiona a través de los orificios de la placa perforada y de la velocidad del dispositivo de corte. Preferentemente se seleccionan la presión de inserción, la velocidad del dispositivo de corte y el tamaño de las aberturas en la placa perforada de tal manera que la forma de los granos de granulado sea esencialmente esférica.

En el último paso del procedimiento, se evacúan de la cámara de granulación los granos de granulado con la ayuda del líquido templado que fluye a través de la cámara de granulación. La presión y la temperatura del líquido templado se seleccionan además de tal forma que las hebras de polímero/granos de granulado sean expandidos de manera controlada por el espumante contenido y se produzca una piel cerrada en la superficie de los gránulos.

30 Junto con el líquido templado, el granulado fluye hacia un secador, donde se separa del líquido. El granulado expandido terminado se recoge en un recipiente, mientras que el líquido se filtra y se recircula a la cámara de granulación a través de una bomba de presión.

35 La granulación en un líquido presurizado con una temperatura de líquido controlada evita que la masa fundida polimérica conteniendo espumante se expanda de manera incontrolada, sin que se pueda formar una piel cerrada. Aunque dichas partículas tendrían inicialmente una baja densidad aparente, colapsarían de nuevo rápidamente. El resultado serían partículas no homogéneas de alta densidad aparente y baja elasticidad. El proceso conforme a la invención ralentiza la expansión de los gránulos de manera controlada, de forma que surjan granos estructurados, que tengan una piel cerrada y tengan en su interior una estructura celular, donde el tamaño de las células sea pequeño en la superficie y aumente hacia el centro. El tamaño de las células en el centro es inferior a 250 mm, preferentemente inferior a 100 mm. La densidad aparente de los gránulos expandidos está en el rango de 30 g/l a 250 g/l y preferentemente en el rango de 80 g/l a 120 g/l.

45 La expansión del granulado se controla ajustando la presión y la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación, así como ajustando la temperatura de la placa perforada. Si los gránulos se expanden demasiado rápido o de manera incontrolada para que no se forme una piel cerrada, la presión del líquido en la cámara de granulación aumenta y/o la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación se reduce. El aumento de la presión del líquido templado que rodea los gránulos contrarresta el efecto de expansión del espumante y frena la expansión del granulado. La reducción de la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación produce una piel más gruesa de las partículas y, por lo tanto, ofrece más resistencia a la expansión. Si la presión del líquido fuera demasiado alta en relación con el espumante usado o la temperatura del líquido templado fuera demasiado baja, podría evitarse demasiado o incluso completamente la expansión de los granos de granulado, de forma que se originara granulado con densidad aparente demasiado grande. En este caso, se reduciría la presión del líquido templado en la cámara de granulación y/o se elevaría la temperatura del líquido templado.

55 En la producción de granulado expandido a partir de las masas fundidas poliméricas conteniendo espumante, la presión en el líquido templado que atraviesa la cámara de granulación se encuentra preferentemente entre 0,7 bar y 20 bar. Preferentemente, la presión en el líquido se encuentra entre 5 y 15 bar; se prefiere especialmente una presión entre 10 y 15 bar.

Adicional o alternativamente al ajuste de la presión y/o de la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación, también puede influirse en la expansión de los granos de granulado a través de la temperatura de la placa perforada templada. Reduciendo la temperatura de la placa perforada templada puede liberarse calor de la masa fundida polimérica más rápido al entorno. De este modo se fomenta la formación de una piel cerrada, que es un requisito previo para un granulado estable y espumado. Si la temperatura de la placa perforada templada y/o del líquido en la cámara de granulación se seleccionara demasiado baja, la masa fundida polimérica se enfriaría demasiado rápido y se solidificaría, antes de que pudiera establecerse una expansión suficiente. La expansión del grano de granulado mediante el espumante contenido se dificultaría tanto que se originaría granulado con una densidad aparente demasiado alta. Por este motivo, en tal caso se elevan la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación y/o la temperatura de la placa perforada templada.

La temperatura del líquido en la cámara de granulación está preferentemente entre 10 °C y 60 °C, para permitir una expansión controlada de los granos de granulado, en la que se forme una piel de espuma cerrada. Preferentemente, la temperatura del líquido se encuentra entre 25 °C y 45 °C. La temperatura de la placa perforada templada se encuentra preferentemente entre 150°C y 280°C; se prefiere una temperatura de la placa perforada entre 220°C y 260°C, especialmente un intervalo de temperatura de la placa perforada templada de 245 °C a 255 °C.

Una temperatura demasiado alta de la placa perforada conlleva una piel delgada en la superficie de las partículas y un posterior colapso de la superficie. Las temperaturas demasiado bajas de la placa perforada reducen el grado de expansión y conducen a superficies de partículas gruesas y no espumadas.

Con el procedimiento conforme a la invención se pueden producir granulados expandidos a partir de elastómeros termoplásticos, elastómeros termoplásticos con una estructura de copolímero de bloque, amida de poliéster, éster de poliéster, éster de poliéster o un poliuretano. Conforme a la invención, los granulados expandidos están hechos de poliuretano termoplástico.

El poliuretano termoplástico puede ser cualquier poliuretano termoplástico conocido por el experto. Los poliuretanos termoplásticos y los procedimientos para su producción ya se han descrito muchas veces, por ejemplo, en Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, Manual de Plásticos, Volumen 7, "Poliuretanos", Editorial Carl Hanser, Múnich, Viena, 1993.

En un modo de operación preferente, el poliuretano termoplástico se produce mediante reacción de una mezcla de isocianatos con compuestos reactivos en presencia de isocianatos, preferentemente con un peso molecular de 0,5 kg/mol a 10 kg/mol y opcionalmente alargadores de cadena, preferentemente con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol. En otro modo de operación preferente, para la producción del poliuretano termoplástico se añaden a la mezcla además al menos un regulador de cadena, un catalizador y opcionalmente al menos un relleno, auxiliar y/o aditivo.

Para la producción de poliuretano termoplástico, en cualquier caso, se requiere una mezcla de isocianatos y compuestos reactivos en presencia de isocianatos. La adición adicional de los alargadores de cadena, reguladores de cadena, catalizadores y rellenos, auxiliares y/o aditivos es opcional y puede realizarse individualmente o en todas las variaciones posibles.

En formas de ejecución preferentes se usan como isocianatos orgánicos isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. De manera especialmente preferente se utilizan diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Ejemplos de diisocianatos preferentes son diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de heptametileno, diisocianato de octametileno; diisocianato-1,5 de 2-metilpentametileno; diisocianato-1,4 de 2-etilbutileno; diisocianato-1,5 de pentametileno; diisocianato-1,4 de butileno; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano; 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; diisocianato de 1,4-ciclohexano; diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexano, diisocianato de 2,2'-dicrohexilmetano, diisocianato de 2,4'-dicrohexilmetano, diisocianato de 4,4'-dicrohexilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano; diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano; diisocianato de 1,5-naftileno; diisocianato de 2,4-toluileno; diisocianato de 2,6-toluileno; diisocianato de difenilmetano; diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo; diisocianato de 1,2-difeniletano y diisocianato de fenileno.

Además del isocianato, la masa de moldeo termoplástica está compuesta por un compuesto con al menos dos grupos que contienen hidrógeno reactivos con grupos isocianato. En este contexto, el grupo que contiene hidrógeno reactivo con el grupo isocianato es preferiblemente un grupo hidroxilo. De manera especialmente preferente, el compuesto con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato se selecciona entre polieterol, poliesterol y diol de policarbonato. En este contexto, los poliesteroles, polieteroles y/o dioles de policarbonato también se resumen generalmente bajo el término "polioles".

Preferentemente, el poliuretano termoplástico está hecho de alcohol de poliéter. En este contexto se utiliza de manera especialmente preferente diol de poliéter. Un diol de poliéter especialmente preferente es politetrahidrofurano. Preferentemente se emplean los alcoholes de poliéter y el politetrahidrofurano con un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol. Los alcoholes de poliéter se usan individualmente o como una mezcla de diferentes alcoholes de poliéter.

En un modo de operación alternativo, para la producción del poliuretano termoplástico se utiliza un alcohol de poliéster. En un modo de operación preferente se utiliza para esto diol de poliéster. Un diol de poliéster preferente se produce a partir de ácido adípico y butano-1,4-diol. Las formas de ejecución preferentes de los alcoholes de poliéster tienen un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol.

En otras formas de ejecución preferentes, los polioles utilizados para la producción del poliuretano termoplástico tienen pesos moleculares de 0,5 kg/mol a 8 kg/mol, más preferentemente de 0,6 kg/mol a 6 kg/mol y particularmente de 0,8 kg/mol a 4 kg/mol. En otras formas de ejecución preferentes, los polioles tienen una funcionalidad media de 1,8 a 2,3, más preferentemente de 1,9 a 2,2 y particularmente de 2. En un modo de operación especialmente preferente el poliol es un alcohol de poliéster, preferentemente sintetizado a partir de politetrahidrofurano y tiene, en otro modo de operación preferente, un peso molecular entre 0,6 kg/mol y 2,5 kg/mol.

Cuando para producir el poliuretano termoplástico se utilicen alargadores de cadena, estos serán preferentemente compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos, que en otras formas de ejecución preferentes tienen un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,5 kg/mol. Los alargadores de cadena son, por ejemplo, compuestos con dos grupos funcionales, por ejemplo, diaminas y/o alcanodiolos con de 2 a 10 átomos de carbono en el radical alquileo, particularmente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con de 3 a 8 átomos de carbono y los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles. En otras formas de ejecución, para la producción del poliuretano termoplástico se utilizan mezclas de alargadores de cadena.

Cuando se utilizan reguladores de cadena, estos tienen habitualmente un peso molecular de 0,03 kg/mol a 0,5 kg/mol. Los reguladores de cadena son compuestos, que frente a los isocianatos sólo presentan un grupo funcional. Ejemplos de reguladores de cadena son alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales, preferentemente metilamina y/o polioles monofuncionales. Mediante los reguladores de cadena puede ajustarse selectivamente el comportamiento de flujo de las mezclas de los componentes individuales. Los reguladores de cadena se utilizan en formas de ejecución preferentes en una cantidad de 0 partes en peso a 5 partes en peso, más preferentemente de 0,1 partes en peso a 1 partes en peso, relativo a 100 partes en peso del compuesto con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato. Los reguladores de cadena se utilizan complementariamente a los alargadores de cadena o en vez de estos.

En otras formas de ejecución, para producir el poliuretano termoplástico se utiliza al menos un catalizador, que acelera particularmente la reacción entre los grupos isocianato de los diisocianatos y los compuestos reactivos en presencia de isocianatos, preferentemente grupos hidroxilo, del compuesto con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato, de los reguladores de cadena y los alargadores de cadena. En formas de ejecución preferentes, el catalizador se selecciona del grupo de las aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y sustancias similares. En otras formas de ejecución preferentes, el al menos un catalizador se selecciona del grupo de los compuestos metálicos orgánicos y es, nombrando ejemplarmente, éster del ácido de titanio, un compuesto de hierro, por ejemplo, acetilacetato de hierro(III), un compuesto de estaño, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o una sal dialquímica de estaño de un ácido carboxílico alifático como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares.

En algunas formas de ejecución, los catalizadores se utilizan individualmente, en otras formas de ejecución se usan mezclas de catalizadores. En un modo de operación preferente se utiliza como catalizador una mezcla de catalizadores en concentraciones del 0,0001 % al 0,1 % en peso, relativo al compuesto con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato, preferentemente el compuesto polihidroxílico.

Como auxiliares y/o aditivos pueden utilizarse, por ejemplo, protectores de hidrólisis y agentes ignífugos. Otros aditivos y auxiliares pueden extraerse de obras de referencia como, por ejemplo, del ya antes mencionado de Gerhard W. Becker y Dietrich Braun, Manual del plástico, vol. 7 "poliuretanos", Editorial Carl Hanser, Múnich, Viena, 1993.

Además de catalizadores, aunque también sin usar catalizadores, pueden añadirse a los isocianatos y al compuesto con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato, para la producción del poliuretano termoplástico, también protectores de hidrólisis, por ejemplo, polímeros y carbodiimidias de bajo peso molecular.

En otro modo de operación, el poliuretano termoplástico puede contener un compuesto de fósforo. En un modo de operación preferente se utilizan como compuestos de fósforo compuestos organofosforados del fósforo trivalente,

5 por ejemplo, fosfitos y fosfonitos. Ejemplos de compuestos de fósforo apropiados son fosfitos de trifenilo, fosfito de difenil-alquilo, fosfito de fenil-dialquilo, fosfito de tris-(nonil-fenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearil-pentaeritritol, fosfito de tris-(2,4-di-tert-butilfenilo), difosfito de diisodecil-pentaeritritol, difosfito de di-(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de tri-estearil-sorbitol, difosfonito de tetraquis-(2,4-di-tertbutilfenil)-4,4'-difenilileno, fosfito de tri-isodecilo, fosfito de diisodecil-fenilo y fosfito de difenil-isodecilo o mezclas de estos.

10 Las formas de ejecución especialmente preferentes contienen compuestos de fósforo, que son difíciles de hidrolizar, pues la hidrólisis de un compuesto de fósforo para dar el correspondiente ácido podría conducir a un daño del poliuretano, particularmente del poliesteruretano. Correspondientemente, son particularmente apropiados para poliesteruretanos los compuestos de fósforo, especialmente difíciles de hidrolizar. Las formas de ejecución preferentes de compuestos de fósforo difíciles de hidrolizar son fenil-fosfito de dipolipropilenglicol, fosfito de diisodecilo, fosfito de trifenil-monodecilo, fosfito de trisononilo, fosfito de tris-(2,4-di-tert-butilfenilo), difosfonito de tetraquis-(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-difenilileno y difosfito de di-(2,4-di-tert-butilfenil)-pentaeritritol o mezclas de estos.

15 Para ajustar la dureza Shore de los poliuretanos termoplásticos, los compuestos con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato y los alargadores de cadena pueden variarse en relaciones molares relativamente amplias. En formas de ejecución preferentes, la razón molar de los compuestos con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato a los alargadores de cadena utilizados en total se comporta como de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:8, más preferentemente como de 1:1 a 1:4, donde la dureza del poliuretano termoplástico crece al hacerlo el contenido en alargadores de cadena. De este modo pueden ajustarse durezas Shore de A44 a D80. Se prefieren especialmente las durezas Shore de A44 a A120. Las durezas Shore se determinan según la DIN 53505.

20 En otras formas de ejecución preferentes, la transformación a poliuretano termoplástico se lleva a cabo para coeficientes habituales. El coeficiente se define mediante la razón de los grupos isocianato utilizados en total en la reacción del diisocianato aromático, alifático y/o cicloalifático respecto a los grupos reactivos en presencia de isocianatos, es decir, los hidrógenos activos del compuesto con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato y el alargador de cadena. Para un coeficiente de 100 alcanza a un grupo isocianato del diisocianato aromático, alifáticos y/o cicloalifático un átomo de hidrógeno activo, es decir, una función reactiva en presencia de isocianatos del compuesto con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato y el alargador de cadena. Para coeficientes por encima de 100 hay más grupos isocianato que grupos reactivos en presencia de isocianatos, por ejemplo, grupos hidroxilo.

30 En las formas de ejecución especialmente preferentes, la transformación en poliuretano termoplástico se lleva a cabo para un coeficiente entre 60 y 120, más preferentemente para un coeficiente entre 80 y 110.

35 Además, la masa de moldeo termoplástica puede contener opcionalmente al menos un aditivo. Se entienden por aditivo además los materiales de relleno, auxiliares y aditivos, así como los reguladores de cadena, alargadores de cadena y catalizadores, descritos anteriormente. Los aditivos pueden utilizarse además en cualquier mezcla. La proporción de los aditivos en la masa total de la masa de moldeo termoplástica suma preferentemente del 0 al 80 % en peso.

40 Son auxiliares y aditivos utilizados habituales, por ejemplo, sustancias de superficie activa, agentes ignífugos, estabilizadores de oxidación, ayudas de deslizamiento y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, opcionalmente otros estabilizadores adicionales, por ejemplo, contra la hidrólisis, la luz, el calor o la decoloración, ayudas de refuerzo y plastificantes. Cuando se utilicen materiales de relleno, estos pueden ser inorgánicos y/u orgánicos.

45 Cuando haya contenidos materiales de relleno, estos serán, por ejemplo, sustancias orgánicas e inorgánicas en polvo o fibrosas, así como mezclas de estos. Como materiales orgánicos de relleno pueden utilizarse, por ejemplo, serrín, almidón, fibras de lino, de cáñamo, de ramio, de yute, de sisal, de algodón, de celulosa o de aramida. Como materiales inorgánicos de relleno sirven, por ejemplo, silicatos, espato pesado, bolas de vidrio, zeolitas, metales u óxidos metálicos. De manera especialmente preferente se utilizan sustancias inorgánicas en polvo como tiza, caolín, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, nitrito de aluminio, silicato de aluminio, sulfato de bario, carbonato cálcico, sulfato cálcico, ácido silícico, harina de cuarzo, Aerosil, arcilla, mica o wollastonita o sustancias inorgánicas en forma de esferas o de fibras, por ejemplo, polvo de hierro, bolas de vidrio, fibras de vidrio o fibras de carbono. El diámetro medio de partícula y/o, en los materiales de relleno fibrosos, la longitud de las fibras debería estar en el rango del tamaño de célula o menor. Se prefiere un diámetro medio de partícula y/o una longitud media de las fibras en el rango de 0,1 a 100 mm, preferentemente en el rango de 1 a 50 mm. Se prefieren los poliuretanos termoplásticos expansibles conteniendo espumante, que contengan del 5 al 80 % en peso de materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, relativo al peso total del poliuretano termoplástico conteniendo espumante.

55 Sustancias de superficie activa, que pueden estar contenidas en la masa de moldeo termoplástica, son, por ejemplo, compuestos que sirvan para apoyar la homogeneización de las sustancias de partida y que opcionalmente sean también apropiadas para regular la estructura celular. Sustancias de superficie activa apropiadas son, por ejemplo,

los emulgentes, por ejemplo, sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina ácida oleica, dietanolamina ácida esteárica, dietanolamina ácida ricinoleica, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales alcalinas o amónicas de ácido dodecilbenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organosiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino y/o de ácido ricinoleico, aceite de harina de turquesa y aceite de cacahuete y reguladores celulares, por ejemplo, parafinas, alcoholes grasos y dimetil-polisiloxano. Para mejorar el efecto emulgente, la estructura celular y/o su estabilización, sirven además los poliácridatos oligoméricos con radicales polioxialquileno y fluoralcano como grupos laterales. Las sustancias de superficie activa se utilizan habitualmente en concentraciones del 0,01 al 5 % en peso, relativo al 100 % en peso del compuesto con al menos 2 grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Agentes ignífugos apropiados son, por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de tris-(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y etilen difosfato de tetraquis-(2-cloroetilo). Además de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados pueden utilizarse también agentes ignífugos inorgánicos con fósforo rojo, oxihidrato de aluminio, trióxido de antimonio, trióxido de arsénico, polifosfato amónico y sulfato cálcico o derivados del ácido cianúrico, por ejemplo, melamina o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, por ejemplo, fosfato amónico y melamina, así como opcionalmente almidón y/o grafito expandido para el retardo de la llama de los poliuretanos espumados elaborados. En general, ha demostrado ser conveniente emplear del 0 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 25 % en peso del agente ignífugo o mezclas de agentes ignífugos para opcionalmente 100 partes en peso del diisocianato, de los compuestos con al menos dos grupos conteniendo hidrógeno reactivos con grupos isocianato y el alargador de cadena.

Antes de la inserción de la masa fundida polimérica en la cámara de granulación, se mezcla con el espumante CO<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub>, de manera especialmente preferente una combinación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Además, puede añadirse a la masa fundida polimérica un co-espumante. Como co-espumante pueden servir alcanos como etano, propano, butano, pentano; alcoholes como etanol, isopropanol; hidrocarburos halogenados o CFCs o una mezcla de estos. El uso exclusivo de CO<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub>, así como su combinación como espumante es especialmente favorable, pues son gases inertes, que son incombustibles, de forma que durante la producción no pueda surgir ninguna atmósfera explosiva. De este modo se vuelven innecesarias costosas medidas de seguridad y se reduce mucho el potencial de riesgo durante la producción. Resulta asimismo ventajoso que no sea necesario ningún tiempo de almacenamiento de los productos debido a la evaporación de sustancias volátiles combustibles.

Se obtienen ventajas adicionales, cuando a la masa fundida polimérica conteniendo espumante se le agregan además uno o varios agentes nucleantes. Como agentes nucleantes sirven particularmente talco, fluoruro de calcio, fenil fosfinato sódico, óxido de aluminio, hollín, grafito, pigmentos y politetrafluoretileno finamente dividido, opcionalmente individualmente o también en cualquier mezcla. Se prefiere especialmente como agente nucleante el talco. La proporción de agente nucleante, relativo a la masa total de la masa de moldeo termoplástica y/o de la masa fundida polimérica, es preferentemente del 0 al 4 % en peso, particularmente del 0,1 al 2 % en peso.

A continuación se describe a fondo la invención en base a los dibujos. La única Figura muestra una representación esquemática de un dispositivo para la granulación de masas fundidas poliméricas.

La Figura 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo para la producción de granulado expandido a partir de una masa fundida polimérica conteniendo espumante. El polímero de partida se introduce a través de una tolva 14 en una extrusora 10. La extrusora 10 está diseñada, por ejemplo, como extrusora de doble husillo y se acciona a través de un motor 12. A través de la tolva 14 pueden añadirse además auxiliares como, por ejemplo, colorantes o agentes nucleantes. Un polímero adecuado es poliuretano termoplástico y un agente nucleante apropiado es, por ejemplo, talco. La materia prima introducida se funde y plastifica en la extrusora. Además, el material se transporta en la dirección de una placa perforada 18.

En el modo de operación representado en la Figura 1, antes de la placa perforada 18 hay dispuesta una bomba de masa fundida 16, con la que la masa fundida se somete a una presión. La presión se selecciona en función del tipo y cantidad del espumante usado. El espumante se introduce en la masa fundida polimérica a través de un punto de adición 40, situado entre la tolva 14 y la bomba de masa fundida 16 en la extrusora 10. En el modo de operación representado, el punto de adición 40 para el espumante está dispuesto de tal forma, que el espumante sólo se agregue tras la fusión de todo el polímero. En el tramo de extrusora restante se incorpora el espumante introducido en la masa fundida. Un espumante apropiado es, por ejemplo, una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno.

Debido a la bomba de masa fundida 16, la masa fundida se presiona a través de la placa perforada 18 en una cámara de granulación 26. La cámara de granulación es atravesada por un líquido, cuya presión se encuentra por encima de la presión ambiental. El flujo se sugiere con las flechas 36. En la cámara de granulación 26 hay dispuesta una cuchilla rotatoria 24 en un equipo de granulación 20. La cuchilla rotatoria 24 es accionada además por un motor 22. La masa fundida polimérica surge de la placa perforada 18 en forma de varias hebras de polímero en expansión,

que corta la cuchilla rotatoria 24. Además, surgen granos de granulado en expansión individuales. La presión de inserción, así como la velocidad del dispositivo de corte se seleccionan además de tal manera que la forma de los granos de granulado sea esencialmente esférica.

5 En el líquido templado, los granos de granulado son expandidos por el espumante contenido, donde la temperatura del líquido templado, de la placa perforada templada, así como la presión del líquido templado se seleccionan de forma que los granos de granulado expandidos tengan una piel de espuma cerrada. Mediante el flujo del líquido templado se evacúan los granos de granulado en expansión y/o expandidos resultantes de la cámara de granulación 26 y a través de la línea de circulación 38 se alimentan a un secador 30. En el secador 30, se separan los granos de granulado expandidos del líquido templado y se secan y a través de la descarga de producto 32 se colocan en un  
10 recipiente colector 34. El líquido templado liberado del granulado circula a través de la línea de circulación 38 ulteriormente a una bomba de circulación 28, donde el líquido templado se filtra, templea y se somete a presión. De la bomba de circulación 28, el líquido templado circula de vuelta a la cámara de granulación 26.

La invención debería describirse más a fondo en los siguientes ejemplos:

**Ejemplo 1**

15 En una extrusora de doble husillo con un diámetro de husillo de 18 mm y una razón de longitud a diámetro de 40 se dosifican 99,5 partes en peso de un poliuretano termoplástico (TPU), elaborado a partir del 61,1 % en peso de politetrahydrofurano con un peso molecular medio (MW) de 1000 g/mol, 31,7 % en peso de diisocianato de 4,4-difenilmetano, 5,7 % en peso de 1,4-butanodiol, 1,0 % en peso de un antioxidante fenólico y 0,5 % en peso de estabilizador de UV, donde el TPU , por ejemplo, se comercializa con los nombres comerciales Elastollan 1180 A  
20 10U ® de BASF SE, y 0,5 partes en peso de talco. El poliuretano termoplástico se fundió en la zona de fusión de la extrusora de doble husillo y se mezcló con el talco. Tras la fusión del poliuretano termoplástico y la mezcla del talco se agregaron los espumantes CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en las concentraciones especificadas en la Tabla 1. Al recorrer el tramo restante de la extrusora, el espumante y la masa fundida polimérica se mezclaron, de forma que se formara una mezcla homogénea. El caudal total de la extrusora, que contiene el TPU, el talco y ambos espumantes, alcanzó 3,5  
25 kg/h. La temperatura en la extrusora en la zona de fusión y durante la mezcla del talco en el TPU alcanzó 220°C. La temperatura en la carcasa de la extrusora del punto de inyección se llevó a 200 °C y la carcasa posterior se puso a 190 °C. Todas las demás partes de la carcasa hasta el final de la extrusora, así como la bomba de masa fundida, se mantuvieron a 180 °C. A través de la bomba de masa fundida se ajustó una presión al final de la extrusora de 90 bar. La temperatura de la válvula de arranque se ajustó a 210 °C y la placa perforada se calentó con un calentador eléctrico a una temperatura teórica de 260 °C. La mezcla de TPU, talco y espumante que sale de la placa perforada se presionó a través de la placa perforada con un orificio del tamaño 1 mm y en la cámara de granulación situada  
30 detrás y atravesada por agua fue golpeada por 10 cuchillas rotatorias fijadas a una corona de cuchillas. Durante la estancia de la mezcla en la cámara de granulación, la mezcla se expandió. Además, se produjeron partículas con un tamaño medio de aproximadamente 2 mm y un peso de aproximadamente 2 mg. Los demás parámetros variados, así como las densidades aparentes alcanzadas, se enumeran en la siguiente Tabla 1. Para determinar la densidad  
35 aparente se relleno un recipiente de 100 mL con las partículas expandidas y se determinó el peso con una balanza. Además, puede asumirse una precisión de ±5 g/l.

Tabla 1

CO <sub>2</sub> (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
4	0	1	40	370
4	0	6	40	445
4	0	10	42	395
4	0	15	46	225
2	0	15	49	110
2	0	10	47	130



ES 2 786 075 T3

(continuación)

CO <sub>2</sub> (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
2	0	6	42	170
2	0	1	41	340
1,5	0	1	40	330
1,5	0	6	39	140
1,5	0	10	41	150
1,5	0	15	46	150
1,5	0	10	50	135
1,5	0	6	50	160
1,5	0	1	50	340
3	0	10	32	150
3	0	15	34	130
2,5	0	10	33	120
2,5	0	15	32	130
2	0	15	32	150
2	0	10	32	130
1,5	0	10	32	200
1,5	0	15	32	220
2	0	15	40	115
2,5	0,15	15	40	100
2,5	0,15	10	40	285
2,5	0,15	10	30	250
2,5	0,15	15	30	110
2	0,15	10	30	115
2	0,15	15	30	125
1,5	0,15	10	30	150

(continuación)

CO <sub>2</sub> (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
1,5	0,15	15	30	150
1,5	0,3	15	30	130
2	0,3	15	30	120
2,5	0,3	15	30	95
2,5	0,3	10	30	285
2,5	0,3	12	30	150
2,5	0,15	15	30	180
2	0,15	15	30	160
1,5	0,15	15	30	140

**Ejemplo 2**

5 La secuencia del procedimiento corresponde a la descrita para el Ejemplo 1, aunque la temperatura en la extrusora en la zona de fusión y durante la mezcla del talco en el TPU se llevó a 230°C y la temperatura de todas las siguientes partes de la carcasa de la extrusora y de la bomba de masa fundida se puso a 200 °C. La temperatura de la válvula de arranque alcanzó además 210 °C y la temperatura de la placa perforada templada se llevó, a diferencia del Ejemplo 1, a 250 °C. Los ensayos se realizaron tanto con CO<sub>2</sub> como espumante sin adición de nitrógeno como también con una mezcla conteniendo además un 0,3 % en peso de N<sub>2</sub> como espumante. Como resultado se obtuvieron de nuevo partículas con un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm y un peso de aproximadamente 2 mg. Las partes en peso dosificadas del espumante, así como la presión y la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación y las densidades aparentes alcanzadas se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

CO <sub>2</sub> (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
1,25	0	1	30	160
1,25	0	5	30	160
1,25	0	10	30	200
1,25	0	15	30	230
1,25	0,3	1	30	360

ES 2 786 075 T3

(continuación)

CO <sub>2</sub> (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
1,25	0,3	5	30	165
1,25	0,3	10	30	105
1,25	0,3	15	30	100
1,0	0	1	30	160
1,0	0	5	30	325
1,0	0	10	30	440
1,0	0	15	30	495
1,0	0,3	1	30	350
1,0	0,3	5	30	130
1,0	0,3	10	30	100
1,0	0,3	15	30	95
0,75	0	1	30	180
0,75	0	5	30	440
0,75	0	10	30	550
0,75	0	15	30	520
0,75	0,3	1	30	345
0,75	0,3	5	30	345
0,75	0,3	10	30	120
0,75	0,3	15	30	105
0,5	0	1	30	265
0,5	0	5	30	525
0,5	0	10	30	525
0,5	0	15	30	530
0,5	0,3	1	30	345
0,5	0,3	5	30	115
0,5	0,3	10	30	105

(continuación)

CO <sub>2</sub> (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
0,5	0,3	15	30	100

**Ejemplo 3**

5 La secuencia del procedimiento corresponde a la descrita para el Ejemplo 2, aunque se usó como espumante iso-pentano. En una parte que servía como ensayos comparativos se utilizó únicamente iso-pentano como espumante. Estos ensayos se repitieron a continuación con una mezcla de espumantes, que contiene además un 0,3 % en peso de N<sub>2</sub>. Como resultado se obtuvieron de nuevo partículas con un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm y un peso de aproximadamente 2 mg. Las partes en peso dosificadas del espumante, así como la presión y la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación y las densidades aparentes alcanzadas se resumen en la Tabla 3. En este contexto se ha comprobado que, al añadirse iso-pentano sin adición de nitrógeno, no puede obtenerse ninguna densidad de menos de 200g/l.

10

Tabla 3

iso-pentano (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
4,0	0	1	30	385
4,0	0	5	30	400
4,0	0	10	30	445
4,0	0	15	30	420
4,0	0,3	1	30	375
4,0	0,3	5	30	150
4,0	0,3	10	30	100
4,0	0,3	15	30	95
3,0	0	1	30	280
3,0	0	5	30	450
3,0	0	10	30	440
3,0	0	15	30	420
3,0	0,3	1	30	405

(continuación)

iso-pentano (% en peso)	N <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
3,0	0,3	5	30	135
3,0	0,3	10	30	100
3,0	0,3	15	30	95

**Ejemplo 4**

5 La secuencia del procedimiento corresponde a la descrita para el Ejemplo 2, aunque como TPU se utilizaron una  
 composición del 61,2 % en peso de politetrahidrofurano con un peso molecular medio (MW) de 1000 g/mol, 31,9 %  
 en peso de diisocianato de 4,4-difenilmetano, 5,9 % en peso de 1,4-butanodiol y 1,00 % en peso de un antioxidante  
 fenólico, donde el TPU , por ejemplo, se comercializa con los nombres comerciales Elastollan SP 9213 10 ® de  
 BASF SE, y una composición elaborada a partir del 47,9 % en peso de adipato de etilenglicol/butanodiol, 39,7 % en  
 10 peso de diisocianato de 4,4-difenilmetano, 12,1 % en peso de 1,4-butanodiol y 0,3 % en peso de un estabilizador de  
 hidrólisis, donde el TPU , por ejemplo, se comercializa con los nombres comerciales Elastollan S98A® de BASF SE.  
 Los TPU's se dosificaron junto con 0,5 partes en peso de talco. Como espumante se utilizaron CO<sub>2</sub> en diversos  
 porcentajes en peso y en todas las configuraciones 0,3 partes en peso de N<sub>2</sub>. Como resultado se obtuvieron de  
 nuevo partículas con un tamaño de partícula de aproximadamente 2 mm y un peso de aproximadamente 2 mg. El  
 15 TPU usado, las partes en peso del dosificado CO<sub>2</sub>, así como la presión y la temperatura del líquido templado en la  
 cámara de granulación y las densidades aparentes alcanzadas se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

TPU	CO <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
SP 921310	2,5	5	29	335
SP 9213 10	2,5	15	32	100
SP 9213 10	1,5	15	31	125
SP 9213 10	1,5	10	29	120
SP 9213 10	1,5	5	28	255
SP 9213 10	1,5	1	29	435
SP 9213 10	1,0	10	26	145
S98A	2,5	5	30	220
S98A	2,5	15	32	200
S98A	1,5	15	32	230

(continuación)

TPU	CO <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
S98A	1,5	10	30	205
S98A	1,5	5	29	170
S98A	1,5	1	30	365
S98A	1,0	10	30	240

**Ejemplo 5**

5 En una extrusora de doble husillo con un diámetro de husillo de 81 mm y una razón de longitud a diámetro de 35 se dosifican 99,8 partes en peso del poliuretano termoplástico Elastollan 1180 A 10U® y 0,2 partes en peso de talco. El TPU se fundió en la zona de fusión de la extrusora de doble husillo y se mezcló con el talco. Tras la fusión del TPU y la mezcla del talco se inyectó el espumante CO<sub>2</sub> en las concentraciones especificadas en la Tabla 5. Al recorrer el tramo restante de la extrusora, se mezclaron el espumante, masa fundida polimérica y el talco, de forma que se formara una mezcla homogénea. El caudal total de la extrusora, que contiene el TPU, el talco y el espumante, alcanzó 140,3 kg/h. La temperatura en la extrusora en la zona de fusión y durante la mezcla del talco en el TPU alcanzó 205°C. La temperatura en la carcasa de la extrusora del punto de inyección se redujo a 200 °C y la siguiente carcasa a 175 °C. El adaptador, que representa la transición entre la extrusora y el canal de fusión, se templó a 180°C. La temperatura de la primera válvula de arranque, de la bomba de masa fundida, del adaptador entre la bomba de masa fundida y la segunda válvula de arranque, así como la segunda válvula de arranque se ajustaron a 160°C. El filtro, el adaptador entre el filtro y la placa perforada y la placa perforada se calentaron con un calentador eléctrico a una temperatura teórica de 200°C. A través de la bomba de masa fundida se ajustó una presión al final de la extrusora de 90 bar. La mezcla de TPU, talco y espumante que sale de la placa perforada se presionó a través de la placa perforada con doce orificios del tamaño 1,8 mm y en la cámara de granulación situada detrás y atravesada por agua es golpeada por 6 cuchillas rotatorias fijas a una corona de cuchillas. Durante la estancia de la mezcla en la cámara de granulación, la mezcla se expande. Además, se produjeron partículas con un tamaño medio de aproximadamente 6 mm y un peso de aproximadamente 22 mg. Los demás parámetros variados, así como las densidades aparentes alcanzadas, se enumeran en la siguiente Tabla 5. Para determinar la densidad aparente se llenó un recipiente de 10 L con las partículas expandidas y se determinó el peso con una balanza. Además, puede asumirse una precisión de ±5 g/l.

25

Tabla 5

CO <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
1,1	2	35	155
1,3	2	35	140
1,3	2	20	140
1,4	2	20	150

(continuación)

CO <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
1,8	6	20	180
2,1	6	20	155
2,5	6	20	130

**Ejemplo 6**

5 La secuencia del procedimiento corresponde a la descrita para el Ejemplo 5, pero se dosificaron 99,3 partes en peso del poliuretano termoplástico Elastollan 1180 A 10U® y 0,7 partes en peso de talco. La temperatura del adaptador antes de la placa perforada se llevó a 190°C y la temperatura de la placa perforada se puso a 180°C. Todas las demás temperaturas corresponden a las del Ejemplo 5. A través de la bomba de masa fundida se ajustó una presión al final de la extrusora de 60 bar. La mezcla que sale de la placa perforada de Elastollan, talco y espumante se presionó a través de la placa perforada con seis orificios del tamaño 2,4 mm y en la cámara de granulación situada detrás y atravesada por agua es golpeada por 6 cuchillas rotatorias fijas a una corona de cuchillas. Como resultado se obtuvieron partículas con un tamaño de partícula de aproximadamente 7 mm y un peso de aproximadamente 33 mg. Las partes en peso dosificadas del espumante, así como la presión y la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación y las densidades aparentes alcanzadas se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

CO <sub>2</sub> (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
0,9	2	25	150
0,9	10	25	175

15

**Ejemplo 7**

En una extrusora de doble husillo con un diámetro de husillo de 44 mm y una razón de longitud a diámetro de 30 se dosifican 100 partes en peso del poliuretano termoplástico (TPU) Elastollan 1180 A 10U®. El TPU se fundió en la zona de fusión de la extrusora de doble husillo. Tras la fusión del TPU en la zona de fusión de la extrusora de doble husillo se inyectó en la extrusora el espumante iso-butano en las concentraciones especificadas en la Tabla 7. Al recorrer el tramo restante de la extrusora, el espumante y la masa fundida polimérica se mezclaron, de forma que se formara una mezcla homogénea. El caudal total de la extrusora, que contiene el TPU y el espumante, alcanzó 65 kg/h. La temperatura en la extrusora en la zona de fusión alcanzó 205°C. La temperatura en la carcasa de la extrusora del punto de inyección se redujo a 190 °C y la carcasa posterior a 170 °C. Todas las demás carcasas hasta el final de la extrusora, así como la bomba de masa fundida se mantuvieron a 170 °C. A través de la bomba de masa fundida se ajustó una presión al final de la extrusora de 50 bar. La temperatura de la placa perforada se calentó con un calentador eléctrico a una temperatura teórica de 240 °C. La mezcla de TPU y espumante que sale de la placa perforada se presionó a través de la placa perforada con 12 orificios del tamaño 2,4 mm y en la cámara de granulación situada detrás y atravesada por agua es golpeada por 8 cuchillas rotatorias fijas a una corona de cuchillas. Durante la permanencia de la mezcla en la cámara de granulación, la mezcla se expande. Además, se produjeron partículas con de un tamaño medio de aproximadamente 5 mm y un peso de aproximadamente 15 mg. Los demás parámetros variados, así como las densidades aparentes logradas, se enumeran en la siguiente Tabla 7. Para determinar la densidad aparente se rellenó un recipiente de 10 L con las partículas expandidas y se determinó el peso por medio de una balanza. Además, puede asumirse una precisión de ± 5 g/l.

35

Tabla 7

Iso-butano (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
2,2	2	30	140
2,1	2	30	120
3	2	30	115
3	2	30	100
3	2	30	110

**Ejemplo 8**

- 5 La secuencia del procedimiento corresponde a la descrita para el Ejemplo 6, aunque se cambió la placa perforada (12 orificios a 2,8 mm) y se repitieron los ensayos de la Tabla 6. Como resultado se obtuvieron de nuevo partículas con un tamaño de partícula de aproximadamente 5 mm y un peso de aproximadamente 15 mg. Las partes en peso dosificadas del espumante, así como la presión y la temperatura del líquido templado en la cámara de granulación y las densidades aparentes alcanzadas se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8

Iso-butano (% en peso)	P(agua) (bar)	T(agua) (°C)	densidad aparente (g/l)
2,5	2	30	124
2,5	2	30	125

10

Lista de símbolos de referencia

- 10 extrusora  
 12 motor  
 14 tolva  
 15 16 bomba de masa fundida  
 18 placa perforada  
 20 granulador  
 22 accionamiento granulador  
 24 cuchilla  
 20 26 cámara de granulación  
 28 bomba de circulación



- 30    secador
- 32    descarga de producto
- 34    recipiente colector
- 36    dirección de flujo
- 5    38    línea de circulación
- 40    adición de espumante

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de granulado expandido a partir de una masa fundida polimérica conteniendo espumante que contiene un poliuretano termoplástico, comprendiendo los pasos:

5 a) presionado de la masa fundida polimérica conteniendo espumante a través de una placa perforada (18) templada a una temperatura entre 150°C y 280 °C en una cámara de granulación (26),

b) trituración de la masa fundida polimérica presionada a través de la placa perforada (18) con un dispositivo de corte (20) en granos de granulado en expansión individuales,

c) evacuación de los granos de granulado de la cámara de granulación (26) con una corriente de líquido (36),

10 caracterizado porque el espumante contiene CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> o una combinación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> y la cámara de granulación (26) es atravesada por un líquido templado a una temperatura entre 10 °C y 60 °C, cuya presión se encuentra de 0,7 bar a 20 bar por encima de la presión ambiental, donde la presión y la temperatura del líquido en la cámara de granulación (26), así como la temperatura de la placa perforada (18) se seleccionan de tal forma que los granos de granulado en el líquido sometido a presión sean expandidos por el espumante contenido de forma que los granos de granulado expandidos surjan con una piel cerrada, donde la densidad aparente del granulado expandido se encuentra entre 30 g/l y 250 g/l y donde la temperatura del líquido en la cámara de granulación (26) se reduce en una expansión no controlada del granulado, en que no se forma ninguna piel cerrada, y se eleva en una expansión inexistente o demasiado baja del granulado y donde la temperatura de la placa perforada (18 se reduce) en una expansión no controlada del granulado, en que no se forma ninguna piel cerrada, y se eleva en una expansión inexistente o demasiado baja del granulado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la masa fundida polimérica conteniendo espumante contiene un agente nucleante.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el agente nucleante presenta un tamaño entre 0,01 mm y 100 mm y se selecciona entre talco, fluoruro de calcio, fenil fosfinato sódico, óxido de aluminio, hollín, grafito, pigmentos, politetrafluoretileno finamente dividido o una mezcla de estos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el espumante contiene un co-espumante y donde el co-espumante se selecciona entre un alcano, un alcohol, un hidrocarburo halogenado o una mezcla de estos.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la masa de una partícula del granulado se encuentra entre 2 mg y 40 mg.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las partículas del granulado presentan un tamaño de célula menor de 250 mm.

FIG. 1

