

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 872**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)
B29K 77/00 (2006.01)
B29K 75/00 (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
C08J 9/34 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
B29C 44/34 (2006.01)
C08J 9/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2019 PCT/IB2019/050068**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2019 WO19202407**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2019 E 19702485 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 3781377**

54 Título: **Proceso para preparar materiales poliméricos expandidos en capas**

30 Prioridad:

19.04.2018 IT 201800004727

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

25.10.2024

73 Titular/es:

MATERIAS S.R.L. (100.0%)
Via Rampe di S. Antonio a Posillipo, 13, P. Primo
80122 Napoli (NA), IT

72 Inventor/es:

DI MAIO, ERNESTO y
NICOLAIS, LUIGI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 983 872 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 preparar materiales poliméricos expandidos en capas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para preparar materiales poliméricos expandidos en capas, tanto en términos de morfología celular como en términos de densidad.

- 10 En particular, el proceso utiliza un procedimiento para la solubilización de agentes de expansión físicos, necesarios para la posterior expansión, caracterizado por condiciones variables a lo largo del tiempo. Más específicamente, las condiciones variables a lo largo del tiempo de la etapa de solubilización generan perfiles no uniformes de las concentraciones de los agentes de expansión físicos en el polímero, lo que, en la expansión, generan morfologías y densidades correspondientemente no uniformes.

15 **Antecedentes**

- Recientemente ha habido interés en los materiales expandidos "en gradiente", cuyas propiedades estructurales y funcionales mejoran con respecto a los materiales expandidos caracterizados por estructuras uniformes en términos de densidad celular y/o morfología. Así lo han demostrado recientes estudios científicos, tanto teórico-numéricos como experimentales. La bibliografía de patentes describe el uso y las ventajas de dichas estructuras expandidas en capas o aquellas con morfología y/o densidad en gradiente. La publicación de la solicitud de patente n.º US2015125663 describe el uso de diferentes capas de espumas poliméricas, ensambladas en forma de "gradiente", en la absorción de la energía de impacto en cascos.

- 25 Otro campo en el que son de interés las espumas en capas es el de la expansión para sinterización (también conocida como moldeo en cámara de vapor o de perlas expandidas), que es muy común en la producción de productos de poliestireno expandido sinterizado, aunque usando también más recientemente, entre otros, polipropileno, poliuretano termoplástico y ácido poliláctico. En este campo, se utilizan perlas preexpandidas (de forma casi esférica y de dimensiones próximas al milímetro) que, en la fabricación de un producto, se insertan en un molde y se cubren con vapor de agua o gases calientes para lograr la expansión final y la sinterización de las perlas. La expansión final se debe principalmente a los agentes de expansión, por ejemplo pentano, que todavía están contenidos en la perla preexpandida y que se desprenden con el calentamiento.

- 35 En efecto, la posibilidad de evitar la pérdida del agente de expansión por difusión en el período entre la preexpansión y la expansión final tiene una importancia tecnológica significativa. Este fenómeno de pérdida por difusión es un límite en términos de conservación de las perlas preexpandidas y una cuestión de estandarización del proceso, cuando los productos se deben producir con perlas que hayan sido sometidas a un período de conservación (envejecimiento) diferente.

- 40 El hecho de tener disponible una perla preexpandida con una morfología de capas radiales, por ejemplo con una capa intermedia o externa densa, que actúa como barrera para evitar la pérdida del agente de expansión en las capas internas, solucionaría el problema anteriormente mencionado.

- 45 Algunos productos comerciales, tales como pelotas de golf o dispositivos de protección contra impactos en el deporte, son productos en capas con una o más capas expandidas (véanse, por ejemplo, Sullivan *et al.*, US 2015/0283432 y Donzis, US 4486901). En la solicitud de patente europea EP1878450A1, se divulgan materiales compuestos poliméricos con gradiente celular.

- 50 Las tecnologías adaptadas para crear tales estructuras estratificadas, sin embargo, parecen artificiales, largas y/o difíciles de industrializar.

- Por ejemplo, Nikhil Gupta *et al.*, en "Comparison of compressive properties of layered syntactic foams having gradient in microballoon volume fraction and wall thickness" *Mater. Sci. Eng A* 427 (2006) 331-342, describen una estrategia de laboratorio que implica colocar microesferas de vidrio huecas con diferentes dimensiones en el polímero.

- 55 En las solicitudes de patente europea EP1452191A2 y EP1878450A1, se describen procedimientos para la creación de estructuras en capas usando materiales compuestos. En particular, en el documento EP1452191A2 se utilizan mezclas de dos materiales poliméricos con un gradiente de concentración que varía desde una etapa constituida principalmente por un primer material hasta una etapa constituida principalmente por un segundo componente, y en el documento EP1878450A1 se fabrican preformas de materiales compuestos utilizando el posicionamiento preciso de cargas y/o fibras en un molde junto con un material polimérico expandible. Estos procedimientos requieren tanto el uso de materiales compuestos como una compleja preparación y distribución de los componentes de estos materiales. Otro procedimiento se divulga en el documento EP0610953A1.

- 65 Más frecuentemente se describe y se utiliza el acoplamiento, mediante pegado o soldadura, de varias capas de

espuma con diferentes morfologías y/o densidades, tal como se describe en los documentos WO2016102291 A1, WO2014041516A1 y TW200918316, y como es descrito por Erheng Wang *et al.*, en "The blast resistance of sandwich composites with stepwise graded cores" *International Journal of Solids and Structures* 46 (2009) 3492-3502. Aparte de la laboriosidad de los procedimientos de acoplamiento, se debe señalar que estos, especialmente cuando se ejecutan mediante pegado o termosoldadura, presentan una discontinuidad en la unión que representa un problema en términos de rendimiento y diseño. Zhou C. *et al.* introdujeron otro planteamiento, en "Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming", *Composites: Parte B* 42 (2011) 318-325, y consideran el uso de "perfiles de no equilibrio de la concentración del agente de expansión". En este método, el material que se va a expandir ha sido parcialmente saturado por el agente de expansión mediante una etapa de solubilización, que tiene lugar a una temperatura y presión constantes en el tiempo, más corto que el necesario para lograr una concentración uniforme del agente de expansión. En este caso, las porciones más alejadas (con respecto a las superficies libres en contacto con el agente de expansión a presión, por lo tanto las porciones más internas) de las muestras que se van a expandir contienen una menor concentración del agente de expansión con respecto a las porciones adyacentes a dichas superficies (las porciones más externas), en las que la concentración del agente de expansión alcanza fácilmente condiciones de equilibrio con la presión externa del agente de expansión. Como resultado, la porción interna de la muestra estará menos expandida o no estará expandida, mientras que las porciones externas estarán completamente expandidas. El diseño de tales estructuras presupone el conocimiento del coeficiente de difusión del agente de expansión en el polímero, disponible para una gran cantidad de sistemas de polímero/agente de expansión.

Aunque el proceso descrito es sencillo de fabricar, es bastante limitado, ya que sólo permite la construcción de materiales expandidos de un solo gradiente, caracterizados por menos capas expandidas en el interior de la muestra y más capas expandidas en el exterior. Las simetrías del gradiente dependen claramente de la forma de la muestra y de las superficies de la muestra a las que puede acceder el agente de expansión.

Sumario de la invención

El proceso de la presente invención tiene como objeto superar las desventajas de los métodos conocidos de la técnica.

En particular, el solicitante ha observado que con el proceso de la presente invención, se pueden obtener estructuras expandidas en capas con un proceso sencillo, de bajo coste.

Asimismo, el solicitante ha observado que las estructuras expandidas en capas obtenidas con el proceso de la presente invención no presentan discontinuidades en la interfaz entre las capas, sino que, por el contrario, muestran una variación gradual de la densidad y de la morfología de las burbujas presentes en el material expandido.

El solicitante también ha observado que el procedimiento de la presente invención permite obtener estructuras expandidas en capas con una amplia selección de diseño, en términos tanto del número de capas como de su morfología y densidad.

El solicitante ha observado que estas y otras ventajas se pueden obtener mediante un proceso para preparar materiales expandidos en capas que comprende al menos una etapa de no equilibrio en el transporte en masa de un agente de expansión en un polímero usando al menos una condición variable a lo largo de tiempo en la etapa de solubilización antes de la expansión.

El solicitante ha observado que el uso de una o más condiciones variables en el tiempo en la etapa de solubilización de uno o más agentes de expansión en un polímero genera perfiles no uniformes de las concentraciones de los agentes de expansión en el mismo polímero, que al expandirse generan correspondientemente morfologías y densidades no uniformes.

El solicitante ha considerado que la profundidad de penetración L_{pen} en el polímero de cualquier variación de las condiciones límite en el transporte de masas caracterizada por un determinado tiempo característico T (como, por ejemplo, el período de una onda sinusoidal) viene dada por la ecuación (1):

$$L_{pen} = \sqrt{DT} \quad (1)$$

en donde D es la difusividad del agente de expansión en el polímero.

Si la variación de las condiciones límite en el transporte de masa es instantánea, la propia relación indica el espesor, en cada momento T después de la imposición de la propia variación, dentro del cual el efecto de la variación es relevante.

El solicitante ha observado que la variación de las condiciones límite en el transporte de masa puede verse sustancialmente influida por tres variables que consisten en:

- variaciones de presión
- variaciones de la composición del gas de expansión

- variaciones de temperatura

El solicitante ha descubierto en primer lugar que la variación de presión se puede ajustar adecuadamente usando un programa de gestión capaz de provocar variaciones periódicas caracterizadas por un período determinado T y por la forma de la onda, que puede ser, por ejemplo, sinusoidal, triangular, cuadrada, de diente de sierra, etc.

El solicitante también ha descubierto que la variación de presión se puede ajustar adecuadamente usando un programa de gestión capaz de operar variaciones no periódicas, rápida o lentamente, siguiendo perfiles lineales, parabólicos, exponenciales, de impulsos, etcétera.

De forma similar, el solicitante ha descubierto que la variación de la composición del gas de expansión se puede ajustar adecuadamente variando las presiones parciales de dos o más agentes de expansión (tales como nitrógeno y dióxido de carbono) caracterizados por diferentes difusividades, D .

Por último, el solicitante ha observado que las variaciones de temperatura, cuyas dinámicas siguen las del transporte de energía y se caracterizan por otras propiedades del sistema (difusividad térmica), se puede superponer/acoplar de forma calibrada a la dinámica de transporte de masas dependiente de la presión y de la composición del gas de expansión para obtener diferentes capas.

Por consiguiente, el solicitante ha descubierto que, diseñando adecuadamente la etapa de solubilización mediante variaciones periódicas de la presión de uno o más agentes de expansión, usando también variaciones de temperatura, es posible obtener polímeros expandidos con una estructura multicapa, teniendo cada capa una morfología y densidad específica y diferente.

Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención está representado por un proceso para preparar materiales poliméricos expandidos en capas usando uno o más agentes de expansión, en donde dicho proceso comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un material polimérico expandible;
- solubilizar dicho uno o más agentes de expansión en el material polimérico expandible a presión y a una temperatura superior a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; y
- liberar la presión instantáneamente;

caracterizado por que la etapa de solubilización se lleva a cabo con un perfil de presión de dicho uno o más agentes de expansión que es variable en el tiempo.

Un segundo objeto de la presente invención está representado por un material polimérico expandido con una estructura multicapa obtenido mediante el proceso de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.

Un tercer objeto de la presente invención está representado por un material polimérico expandido con una estructura multicapa y una composición uniforme, donde dicha estructura multicapa comprende al menos dos capas y donde cada una de dichas al menos dos capas tiene una morfología y/o densidad específica y diferente, caracterizado por que presenta una variación gradual de la densidad y/o la morfología en la interfaz entre dichas al menos dos capas presentes en el material expandido.

En particular, el material polimérico expandido, de acuerdo con el tercer objeto de la presente invención, se caracteriza por que no presenta discontinuidades de morfología y/o densidad en la interfaz entre dichas al menos dos capas.

Un cuarto objeto de la presente invención está representado por un producto fabricado hecho total o parcialmente de un material polimérico expandido con una estructura multicapa y composición uniforme, donde dicha estructura multicapa comprende al menos dos capas y donde cada una de dichas al menos dos capas tiene una morfología y/o densidad específica y diferente, caracterizado por que presenta una variación gradual de la densidad y/o la morfología en la interfaz entre dichas al menos dos capas presentes en el material expandido.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1A muestra una fotografía del aparato de expansión discontinuo utilizado en la presente invención.

La figura 1B muestra un diagrama del aparato de expansión discontinuo utilizado en la presente invención.

La figura 2A muestra un diagrama de la muestra utilizada en los ejemplos 1-6, con las superficies de las bases Σ y Σ' y la superficie lateral Ω resaltadas.

La figura 2B muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión a lo largo de todo el perfil axial de la muestra, inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 1.

La figura 2C muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 1 (barra de escala igual a $500\text{ }\mu\text{m}$). Para mayor claridad, sólo se muestra la mitad de la muestra, simétrica con respecto a la línea vertical indicada en la figura.

La figura 3A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión inmediatamente antes de la liberación

de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 2.

La figura 3B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 2 (barra de escala igual a 500 μm). Se muestra una sección completa de la muestra para resaltar las 5 capas simétricas.

La figura 3C muestra la misma imagen que se muestra en la figura 3B, con un gráfico superpuesto que muestra la tendencia cualitativa del tamaño de los poros.

La figura 4A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión a lo largo de todo el perfil axial de la muestra, inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 3.

La figura 4B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 3 (barra de escala igual a 500 μm).

La figura 5A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión a lo largo de todo el perfil axial de la muestra, inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 4.

La figura 5B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 4 (barra de escala igual a 500 μm). Para mayor claridad, sólo se muestra la mitad de la muestra, simétrica con respecto a la línea vertical indicada en la figura.

La figura 6A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 5.

La figura 6B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 5 (barra de escala igual a 500 μm). Para mayor claridad, sólo se muestra la mitad de la muestra, simétrica con respecto a la línea vertical indicada en la figura.

La figura 7A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 6.

La figura 7B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 6 (barra de escala igual a 500 μm). Para mayor claridad, sólo se muestra la mitad de la muestra, simétrica con respecto a la línea vertical indicada en la figura.

La figura 8 muestra un diagrama de una muestra utilizada en los ejemplos 7-9, con el radio r resaltado.

La figura 8A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 7.

La figura 8B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 7 (barra de escala igual a 200 μm).

La figura 9A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 8.

La figura 9B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 8 (barra de escala igual a 200 μm).

La figura 10A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 9.

La figura 10B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 9 (barra de escala igual a 100 μm).

La figura 11A muestra el perfil de concentración axial del agente de expansión a lo largo de todo el perfil axial de la muestra, inmediatamente antes de la liberación de presión para permitir la expansión utilizada en el ejemplo 10.

Las figuras 11B y 11C muestran una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 10 (barra de escala igual a 500 μm). Se muestra una sección completa de la muestra para resaltar las 4 capas no simétricas. En la figura 11C se ha insertado un diagrama que muestra la tendencia cualitativa del tamaño de los poros en las diferentes zonas de la micrografía SEM.

La figura 12A muestra un recipiente de metal poroso que tiene la forma de la porción del extremo superior del fémur usado en el ejemplo 11.

La figura 12B muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección longitudinal de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 11 (barra de escala igual a 1 mm).

La figura 12C muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de espuma resultante de la muestra sometida al procedimiento del ejemplo 11 (barra de escala igual a 1 mm).

La figura 12D muestra una sección transversal de la cabeza de un fémur.

Descripción detallada de la invención

La expresión "material polimérico" indica un material polimérico que comprende un homopolímero o un copolímero termoplástico o termoestable, o mezclas de estos. La expresión "material polimérico expandible" indica un material polimérico capaz de absorber un agente de expansión a una determinada temperatura y a presión, permitir la nucleación de burbujas al liberarse la misma presión y resistir las tensiones elongacionales durante el crecimiento de las burbujas, hasta la solidificación.

La expresión "agente de expansión" indica una sustancia capaz de provocar la expansión del material polimérico mediante la formación de burbujas en el interior del material polimérico.

La expresión "estructura multicapa" indica una estructura que comprende dos o más capas, preferentemente tres o más capas.

La expresión "composición uniforme" indica una composición que consiste en un material polimérico de composición uniforme y constante en todos sus puntos.

5 El término "discontinuidad" indica un límite neto y distinto entre dos capas adyacentes, típico de materiales compuestos fabricados mediante soldadura en caliente o con adhesivos de dos capas con diferentes estructuras fabricadas por separado.

10 El término "densidad" indica la relación entre el peso de un volumen dado de una capa de material polimérico y este volumen.

El término "morfología" indica la forma, el tamaño y el número de unidades por volumen de las burbujas formadas dentro del material polimérico expandido.

15 El término "material polimérico expandido" indica un material polimérico en cuyo interior se han formado burbujas por medio de un agente de expansión.

20 Un primer objeto de la presente invención está representado por un proceso para preparar materiales poliméricos expandidos en capas usando uno o más agentes de expansión, en donde dicho proceso comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un material polimérico expandible;
- solubilizar dicho uno o más agentes de expansión en el material polimérico expandible a presión y a una temperatura superior a 20 °C; y
- 25 • liberar la presión instantáneamente;

caracterizado por que la etapa de solubilización se lleva a cabo con un perfil de presión de dicho uno o más agentes de expansión que es variable en el tiempo.

30 De acuerdo con el primer objeto de la invención, dicho perfil de presión varía preferentemente a lo largo del tiempo de manera periódica o no periódica.

35 De acuerdo con el primer objeto de la invención, dicho perfil de presión varía preferentemente a lo largo del tiempo de manera periódica con una forma de onda seleccionada del grupo que consiste en una forma sinusoidal, triangular, cuadrada o de diente de sierra, o combinaciones de estas.

40 De acuerdo con el primer objeto de la invención, dicho perfil de presión varía preferentemente a lo largo del tiempo de manera no periódica siguiendo un perfil lineal, seccionado, curvilíneo, parabólico, exponencial, de impulsos o combinaciones de estos.

De acuerdo con el primer objeto de la invención, dicho perfil de presión varía desde una presión mínima igual a la presión atmosférica hasta un máximo de 30 MPa (300 bar), más preferentemente desde presión atmosférica hasta 25 MPa (250 bar), y ventajosamente desde presión atmosférica hasta 20 MPa (200 bar).

45 De acuerdo con el primer objeto de la invención, dicho perfil de presión comprende preferentemente al menos una etapa con un perfil de presión creciente en el tiempo y al menos una etapa con un perfil de presión decreciente en el tiempo.

50 De acuerdo con el primer objeto de la invención, dicho perfil de presión puede comprender ventajosamente al menos una etapa con un perfil de presión constante en el tiempo.

55 De acuerdo con el primer objeto de la invención, la etapa de solubilización se lleva a cabo con un agente de expansión o con una mezcla de dos o más agentes de expansión, preferentemente con una mezcla de dos agentes de expansión. De manera ventajosa, la etapa de solubilización se puede llevar a cabo variando la concentración del agente de expansión a lo largo del tiempo. En particular, la concentración de los agentes de expansión de dicha mezcla puede variar en el tiempo.

60 De acuerdo con el primer objeto de la invención, la etapa de solubilización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 20 °C y 350 °C, más preferentemente entre 30 °C y 250 °C, y ventajosamente entre 50 °C y 200 °C.

65 De acuerdo con el primer objeto de la invención, dichos uno o más agentes de expansión se seleccionan del grupo que consiste en gases inertes, dióxido de carbono e hidrocarburos alifáticos (lineales, ramificados o cíclicos) sustituidos o no sustituidos, que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. De manera ventajosa, el agente de expansión se selecciona del grupo que comprende nitrógeno, dióxido de carbono, n-butano, isobutano, n-pentano e isopentano. Preferentemente, los hidrocarburos alifáticos sustituidos comprenden hidrocarburos halogenados, en particular

clorocarbonos, clorofluorocarbonos y fluorocarbonos, tales como, por ejemplo, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (Freon R-134a), 1,1-difluoroetano (Freon R-152a), difluorometano (Freon R-32), pentafluoroetano (Freon R-125).

De acuerdo con el primer objeto de la invención, dicho material polimérico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en materiales poliméricos termoplásticos o termoestables.

De manera ventajosa, dichos materiales poliméricos termoplásticos se seleccionan del grupo que comprende poliolefinas, poliuretanos, poliésteres y poliamidas. Preferentemente, dichos materiales poliméricos termoestables se seleccionan del grupo que comprende poliuretanos, resinas epoxídicas, resinas de melamina, polifenoles y poliimidas.

Preferentemente, dichos materiales poliméricos son polímeros y copolímeros de estireno, etileno, propileno y otras olefinas, tales como poliestireno, polietileno y polipropileno. Opcionalmente, dichos materiales poliméricos pueden comprender uno o más comonómeros. Los comonómeros pueden incluir, por ejemplo, alquilestirenos, divinilbenceno, acrilonitrilo, difeniléter, alfa-metilestireno, o combinaciones de estos. A modo de ejemplo, el material polimérico puede comprender de aproximadamente el 0 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso de comonómero.

Preferentemente, los materiales poliméricos pueden tener un peso molecular Mw (medido mediante GPC) de aproximadamente 10.000 Dalton a aproximadamente 500.000 Dalton, más preferentemente de aproximadamente 150.000 Dalton a aproximadamente 400.000 Dalton e incluso más preferentemente de aproximadamente 200.000 Dalton a aproximadamente 350.000 Dalton.

De manera ventajosa, los materiales poliméricos tienen un índice de fluidez, medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 200 °C y una carga de 10 kg, comprendido entre 1,0 y 20 g/10 min.

Preferentemente, el material polimérico utilizado en la presente invención tiene una composición uniforme en todo su espesor, es decir, tiene una composición uniforme y constante en todos sus puntos.

De manera ventajosa, el proceso de la presente invención hace posible producir productos multicapa con dos o más capas evitando al mismo tiempo el uso de materiales compuestos que comprenden un gradiente de composición tal como se describe en los documentos EP1452191A2 y EP1878450A1.

Asimismo, el procedimiento de la presente invención permite ventajosamente crear múltiples gradientes durante el procedimiento de solubilización del agente de expansión (o de la mezcla de agentes de expansión), produciendo así un material multicapa con tres, cuatro, cinco o incluso más capas, que tienen una morfología y/o densidad diferente. Preferentemente, de acuerdo con el primer objeto de la presente invención, la presión se libera instantáneamente a una velocidad no inferior a 1 MPa/s (10 bar/s), más preferentemente no inferior a 10 MPa/s (100 bar/s).

Un segundo objeto de la presente invención está representado por un material polimérico expandido con una estructura multicapa obtenido mediante el proceso de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.

De manera ventajosa, de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención, dicho material polimérico expandido comprende al menos dos capas que tienen diferente densidad y/o morfología sin presentar discontinuidades de morfología y/o densidad en la interfaz entre dichas al menos dos capas. Preferentemente, dicho material polimérico expandido comprende al menos dos capas que tienen diferente densidad y/o morfología y tiene una variación gradual de la densidad y/o la morfología presentes en el material expandido.

De acuerdo con el segundo objeto de la presente invención, el material polimérico expandido consiste preferentemente en perlas preexpandidas multicapa o láminas expandidas multicapa.

De manera ventajosa, dichas láminas expandidas multicapa comprenden al menos una capa con menor densidad y morfología más fina y al menos una capa con mayor densidad y morfología más gruesa.

De manera ventajosa, dichas láminas expandidas multicapa comprenden al menos una capa con menor densidad y morfología más gruesa y al menos una capa con mayor densidad y morfología más fina.

De manera ventajosa, dichas láminas expandidas multicapa comprenden al menos una capa con menor densidad y al menos una capa con mayor densidad, con morfología uniforme. De manera ventajosa, dichas láminas expandidas multicapa comprenden al menos una capa con morfología más gruesa y al menos una capa con morfología más fina, con densidad uniforme.

De manera ventajosa, dichas perlas preexpandidas multicapa comprenden al menos una capa no expandida y al menos una capa preexpandida, donde dicha capa no expandida está en una posición radialmente externa con respecto a la capa preexpandida.

Por consiguiente, con el proceso de la presente invención es posible por primera vez obtener un material polimérico expandido con una estructura multicapa que carece de discontinuidades, típicas de los materiales obtenidos mediante pegado o soldadura de capas obtenidas por separado y de composición uniforme, evitando así el uso de materiales compuestos.

Por consiguiente, un tercer objeto de la presente invención está representado por un material polimérico expandido con una estructura multicapa y una composición uniforme, donde dicha estructura multicapa comprende al menos dos capas y donde cada una de dichas al menos dos capas tiene una morfología y/o densidad específica y diferente, caracterizado por que presenta una variación gradual de la densidad y/o la morfología en la interfaz entre dichas al menos dos capas presentes en el material expandido.

En particular, el material polimérico expandido, de acuerdo con el tercer objeto de la presente invención, se caracteriza por que no presenta discontinuidades de morfología y densidad en la interfaz entre dichas al menos dos capas. De manera ventajosa, de acuerdo con el segundo y tercer objetos de la presente invención, dicho material polimérico expandido comprende al menos dos capas que tienen diferente densidad y/o morfología y que tienen una variación gradual de la densidad y/o la morfología presentes en el material expandido.

En particular, la estructura multicapa comprende al menos tres capas, y más particularmente comprende tres, cuatro, cinco o más capas con morfología y/o densidad específica y diferente.

Son particularmente preferentes los materiales de tres capas, cuya realización se describe en los ejemplos 1, 4, 5 y 6, ilustrados en las figuras 2C, 5B, 6B y 7B, así como los materiales de cinco capas, cuya realización se describe en los ejemplos 2 y 10, ilustrados en las figuras 3B y 11B.

El material polimérico de acuerdo con el segundo y tercer objetos de la presente invención se presta a ser utilizado para la creación de productos fabricados de forma compleja con morfología multigradiente y anisotrópica, es decir con una morfología determinada por la porosidad.

Un cuarto objeto de la presente invención está representado por un producto fabricado hecho total o parcialmente de un material polimérico expandido con una estructura multicapa y composición uniforme, donde dicha estructura multicapa comprende al menos dos capas y donde cada una de dichas al menos dos capas tiene una morfología y/o densidad específica y diferente, caracterizado por que presenta una variación gradual de la densidad y/o la morfología en la interfaz entre dichas al menos dos capas presentes en el material expandido.

Preferentemente, de acuerdo con el cuarto objeto de la presente invención, dicha estructura multicapa comprende una morfología multigradiente.

De manera ventajosa, de acuerdo con el cuarto objeto de la presente invención, dicha estructura multicapa comprende una morfología anisotrópica.

En particular, de acuerdo con el cuarto objeto de la presente invención, dicho producto fabricado está representado, por ejemplo, por sistemas de protección (espinilleras, órtesis dorsales o lumbares, hombreras y coderas, rodilleras, protectores y almohadillas, chalecos antibalas), cascos y yelmos, prótesis ortopédicas, prótesis dentales, prótesis para epidermis, armazones para ingeniería tisular, losas y sistemas de absorción e insonorización, sistemas y losas de aislamiento térmico, suelas y elementos para calzado deportivo, paneles para coches, equipamiento deportivo, mobiliario, envasado, membranas y sistemas de filtración, espumas de protección para materiales cerámicos y metales porosos, espumas para difusores y aireadores, sistemas biomédicos, almohadillas y parches para la administración controlada de fármacos, sistemas de respuesta mecánica progresiva, sistemas de respuesta funcional progresiva, sistemas de blindaje electromagnético, sistemas catalíticos, espumas para la aeronáutica y el sector aeroespacial, espumas para optoelectrónica, sistemas de flotación, bastidores y chasis, y monturas de gafas.

En particular, de acuerdo con el cuarto objeto de la presente invención, dicho producto fabricado está representado, por ejemplo, por prótesis ortopédicas, es decir, dispositivos médicos capaces de replicar la estructura ósea de un segmento de esqueleto de un organismo humano o animal con las mismas características estructurales.

En particular, la prótesis ortopédica de acuerdo con el cuarto objeto de la presente invención comprende endoprótesis ortopédicas de los miembros inferiores (pie, tobillo, rodilla, fémur, cadera), de los miembros superiores (mano, muñeca, codo, húmero, hombro) y de la columna vertebral.

La presente invención se ilustrará ahora con referencia a los materiales y métodos descritos con fines explicativos, aunque no limitantes, en la siguiente parte experimental.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación de las muestras de espuma, se utilizó el sistema de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1, del que se dan algunos detalles a continuación. La figura 1 muestra una fotografía (figura 1A) y un diagrama (figura

1B) del aparato de expansión discontinuo utilizado en la presente invención.

El reactor es cilíndrico, termorregulado y presurizado, con un volumen de 0,3 l (HiP, modelo BC-1). El reactor se modificó para permitir la medición y el control de los parámetros de interés del proceso.

Para controlar la temperatura, se utilizó un calentador eléctrico (11) como elemento calefactor y un intercambiador de calor con baño de aceite (12) como elemento refrigerante.

El calentador (11) y el intercambiador (12) estaban controlados por un regulador de temperatura PID (Ascon, modelo X1), que leía la temperatura en el interior del reactor mediante una sonda Pt100 (4).

Un transductor de presión Schaevitz, modelo P943 (3), se utilizó para medir presiones durante la etapa de saturación y para registrar el patrón de presión durante la liberación del agente de expansión. La válvula (1) estaba conectada al suministro del gas de expansión mientras que la válvula (2) estaba conectada a una bomba de vacío.

El sistema de liberación de presión consiste en una válvula de descarga de bola HiP, modelo 15-71 NFB (5), un accionador electromecánico HiP, modelo 15-72 NFB TSR8 (6), y una electroválvula (7) conectada a la tubería para el aire comprimido (8) y al cable (9) para la señal de accionamiento de la electroválvula (7). Este sistema permitía reproducir la apertura de la válvula. El patrón de presión a lo largo del tiempo durante la liberación de presión, $P(t)$, se registró utilizando un sistema de adquisición de datos DAQ PCI6036E, National Instruments, Austin, Texas, EE. UU.

El programa de presión fue gestionado por la bomba volumétrica Teledyne ISCO 500D (Lincoln NE, EE. UU.). A través de la interfaz en serie del controlador de la bomba fue posible controlar la bomba mediante un ordenador e implementar cualquier programa de presión. Adicionalmente, el controlador puede manejar hasta cuatro bombas para diferentes fluidos.

La creación de una condición variable de la etapa de solubilización puede ocurrir mediante una variación de la presión de solubilización del agente de expansión, con un patrón periódico (por ejemplo, una onda triangular o sinusoidal), o con un patrón no periódico (por ejemplo, un perfil lineal o curvilíneo), tal como se describe en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1- INVENCION

En este ejemplo, el polímero utilizado es un poliestireno (PS), código N2380, suministrado por Versalis SpA (Mantua, Italia) con un peso molecular medio, una densidad y un índice de fluidez respectivamente iguales a 300 kDa, 1,05 g/cm³ y 2,0 g/10 min a 200 °C y 10 kg, respectivamente.

La muestra consiste en un disco cilíndrico de PS con un diámetro de 25 mm y un espesor de 2,2 mm. Protegiendo su superficie lateral (Ω en la figura 2A) con una película de barrera metálica (perfectamente impermeable a los agentes de expansión), las únicas superficies expuestas al contacto con el agente de expansión son las dos bases superior e inferior (Σ y Σ' en la figura 2A). De esta manera, el transporte de masa se produce en la dirección del eje del cilindro y puede estudiarse como un problema unidimensional. El uso de la película de barrera, en este caso y en los descritos en los ejemplos 2, 3, 4, 5 y 6, en los que la muestra que se va a expandir es cilíndrica, viene dictado únicamente por la necesidad de hacer más riguroso el tratamiento unidimensional del transporte de material. No se considera necesario a efectos de obtener la estructura multicapa.

La muestra se alojó en el sistema de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito anteriormente, a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO₂ utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 1.

TABLA 1

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	15 (150)	0,2
Etapa 2	15 (150)	20 (200)	2,6
Etapa 3	20 (200)	10 (100)	5,2

Tal como se muestra en la tabla 1, el perfil de presión comprendía tres fases:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 15 MPa (150 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se aumentó de 15 a 20 MPa (150 a 200 bar) con una rampa lineal en 2,6 minutos (156 segundos);

- en la etapa 3, la presión del gas de expansión de CO₂ se redujo de 20 a 10 MPa (200 a 100 bar) con una rampa lineal en 5,2 minutos (312 segundos).

Al final de la etapa 3, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 3, el perfil de concentración, calculado utilizando el software de simulación Comsol Multiphysics 10.0, usando datos sobre la difusividad del CO₂ en PS a 100 °C comunicados por Sato *et al.*, en "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene", *The Journal of Supercritical Fluids* 19 (2001) 187-198, y la geometría descrita anteriormente dio como resultado el mostrado en la figura 2B.

En particular, en el disco cilíndrico expandido se reconocieron y distinguieron tres zonas de expansión diferentes, dos próximas a las superficies de las bases, con una alta concentración de agente de expansión, y una zona central con una baja concentración de agente de expansión. A partir de este perfil de concentración, al liberarse la presión, se encontraron las diferentes capacidades de expansión de las diferentes zonas.

Las zonas con una alta concentración de agente de expansión se expandieron con una morfología y una densidad que dependía de las condiciones de expansión (aquí en particular la temperatura de 100 °C, la concentración de aproximadamente el 6 % en peso y la tasa de liberación de presión de 100 MPa/s (1000 bar/s)), mientras que la zona central que carecía de agente de expansión no se expandió, aunque tenía las mismas condiciones de operación que las zonas de alta concentración.

En particular, la figura 2C muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la sección de la espuma producida, con una estructura de tres capas evidente. Las dos zonas próximas a las superficies de las bases se expandieron, con una densidad de aproximadamente 0,1 g/cm³, y un tamaño mínimo de poro de aproximadamente 20 µm, mientras que la zona central no se expandió.

Usando una variación gradual en el perfil de concentración, no se creó una separación clara entre las tres zonas. Por el contrario, se detectó una variación gradual tanto de la densidad como de la morfología. En particular, la concentración cada vez menor del agente de expansión hacia el centro del disco condujo a un aumento del tamaño de las burbujas (de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 300 µm) y a un aumento en la densidad de 0,1 a 1 g/cm³.

Utilizando programas de solubilización específicos, es posible diseñar el número, el espesor, las morfologías y las densidades de las diferentes capas, tal como se describe en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 2- INVENCION

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y el posicionamiento de la película de barrera, a la descrita en el ejemplo 1, se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO₂ utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 2.

TABLA 2

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	13 (130)	0,2
Etapa 2	13 (130)	13 (130)	120
Etapa 3	13 (130)	8 (80)	9,6
Etapa 4	8 (80)	13 (130)	15,6

Tal como se muestra en la tabla 2, el perfil de presión comprendía cuatro fases:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 13 MPa (130 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión se mantuvo a 13 MPa (130 bar) durante 120 minutos;
- en la etapa 3, la presión del gas de expansión de CO₂ se redujo de 13 a 8 MPa (130 a 80 bar) con una rampa lineal en 9,6 minutos (576 segundos);
- en la etapa 4, la presión del gas de expansión de CO₂ se aumentó de 8 a 13 MPa (80 a 130 bar) con una rampa lineal en 15,6 minutos (936 segundos).

Al final de la etapa 4, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para

la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 4, el perfil de concentración, calculado utilizando el software de simulación Comsol Multiphysics 10.0, usando datos sobre la difusividad del CO₂ en PS a 100 °C comunicados por Sato *et al.*, en "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene", *The Journal of Supercritical Fluids* 19 (2001) 187-198, y la geometría descrita anteriormente dio como resultado el mostrado en la figura 3A.

En particular, en el disco cilíndrico expandido se reconocieron y distinguieron cinco zonas de expansión diferentes, dos próximas a las superficies de las bases, con una alta concentración de agente de expansión, dos zonas intermedias con menor concentración, y una zona central nuevamente con una alta concentración de agente de expansión.

A partir de este perfil de concentración, al liberarse la presión, se encontraron las diferentes capacidades de expansión de las diferentes zonas.

Las zonas con una alta concentración de agente de expansión (las dos próximas a la superficie y la central) se expandieron (indicadas en la figura 3B con "zona altamente expandida") con una morfología y una densidad que dependían de las condiciones de expansión (en este caso en particular la temperatura de 100 °C, la concentración de aproximadamente el 5 % en peso y la tasa de liberación de presión de 100 MPa/s (1000 bar/s)), mientras que las dos zonas intermedias con menos agente de expansión (concentración de aproximadamente el 3 %), tenían un menor grado de expansión (mostradas en la figura 3B con "zona menos expandida").

En particular, Las figuras 3B-3D muestran algunas imágenes de la sección de espuma producida a diferentes aumentos tomadas con un microscopio electrónico de barrido, con una estructura clara de cinco capas. Las dos zonas próximas a las superficies de las bases y la zona central se expandieron, con una densidad de aproximadamente 0,1 g/cm³ y un tamaño de poro de aproximadamente 20 µm. Las dos zonas intermedias se expandieron menos, con una densidad de 0,3 g/cm³ y un tamaño de poro de aproximadamente 80 µm.

También en este ejemplo, usando una variación gradual del perfil de concentración observado, no se creó una separación clara entre las diferentes zonas. Por el contrario, se detectó una variación gradual tanto de la densidad como de la morfología. Las imágenes 3C y 3D muestran algunas ampliaciones de las zonas de transición, donde se puede notar la variación del tamaño de las burbujas.

El proceso de la presente invención permite una amplia libertad en el diseño, de manera diferente al método descrito en Zhou C. *et al.*, en "Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming", *Composites: Parte B* 42 (2011) 318-325.

Además, en la muestra expandida se observó, tal como puede observarse en las figuras 2C y 3B, que no se formó ninguna discontinuidad en las morfologías, de manera diferente a los productos estratificados mediante acoplamiento presentes en los productos obtenidos con los métodos conocidos en la técnica.

EJEMPLO 3- COMPARACIÓN

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y el posicionamiento de la película de barrera, a la descrita en el ejemplo 1, se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO₂ utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 3.

TABLA 3

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapas 1	0 (0)	10 (100)	0,2
Etapas 2	10 (100)	10 (100)	180

Tal como se muestra en la tabla 3, el perfil de presión comprendía dos etapas:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 10 MPa (100 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 180 minutos para permitir la solubilización completa del agente de expansión.

Al final de la etapa 2, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para

la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 2, el perfil de concentración es constante e igual a aproximadamente el 6 % en peso de CO₂.

A partir de este perfil de concentración, hubo una expansión uniforme con la liberación de presión, tanto en términos de densidad (aproximadamente 0,1 g/cm³) como en términos de morfología (tamaño medio de burbuja de 50 µm).

Este tipo de estructura uniforme es típico del estado de la técnica.

Un gráfico que muestra los valores de concentración del CO₂ al final de la fase 2 (inmediatamente antes de la expansión), expresada como porcentaje con respecto a la concentración de equilibrio a presión máxima, en función de la abscisa espacial "eje del cilindro", x, se muestra en la figura 4A. En la figura 4B se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la espuma resultante.

EJEMPLO 4- COMPARACIÓN

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y el posicionamiento de la película de barrera, a la descrita en el ejemplo 1, se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO₂ utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 4.

TABLA 4

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	10 (100)	0,2
Etapa 2	10 (100)	10 (100)	20

Tal como se muestra en la tabla 4, el perfil de presión comprendía dos etapas:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 10 MPa (100 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 20 minutos;

Al final de la etapa 2, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 2, el perfil de concentración es el descrito por la función de error (erf), ampliamente descrita en la bibliografía científica y técnica.

En particular, la concentración de agente de expansión en el disco cilíndrico varía progresivamente desde el exterior hacia el interior, tal como se describe en Zhou C. *et al.*, en "Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming", *Composites: Parte B* 42 (2011) 318-325. En la capa exterior, próxima a la superficie externa, la concentración de gas es del 6 % en peso, mientras que en la capa interna es nula, ya que el tiempo de solubilización (20 minutos en este caso) es mucho menor que el necesario para una solubilización completa.

Un gráfico que muestra los valores de concentración del CO₂ al final de la fase 2 (inmediatamente antes de la expansión), expresada como porcentaje con respecto a la concentración de equilibrio a presión máxima, en función de la abscisa espacial "eje del cilindro", x, se muestra en la figura 5A. En la figura 5B se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la espuma resultante.

En esta espuma se pueden reconocer y distinguir tres zonas de expansión diferentes, dos próximas a las superficies de las bases, expandidas con una densidad de aproximadamente 0,1 g/cm³ y morfología fina, y una zona central no expandida. En particular, la zona expandida tiene una morfología no uniforme, con el número de burbujas por unidad de volumen disminuyendo gradualmente desde la superficie exterior hacia la interior (y, correspondientemente, un tamaño de burbuja más grande), lo que indica la menor concentración de gas desde el exterior hacia el interior. Este tipo de estructura, conocida en el estado de la técnica (Zhou C. *et al.*, en "Fabrication of functionally graded porous polymer via supercritical CO₂ foaming", *Composites: Parte B* 42 (2011) 318-325), deriva de la solución "función de error" al problema del transporte de masa del agente de expansión, a presión externa constante. Por ende, no hay posibilidad de modular la estructura, por ejemplo para modificar los espesores de las capas expandidas/no expandidas y/o la anchura de la zona de gradiente. Asimismo, con mayor razón, es imposible tener patrones no monótonos en la concentración de espesor, si no los dictados por razones de simetría con respecto a las superficies externas expuestas a la atmósfera del agente de expansión.

EJEMPLO 5- INVENCION

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y el posicionamiento de la película de barrera, a la descrita en el ejemplo 1, se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO₂ utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 5.

TABLA 5

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	20 (200)	0,2
Etapa 2	20 (200)	20 (200)	9,6
Etapa 3	20 (200)	10 (100)	0,2
Etapa 4	10 (100)	10 (100)	5

Tal como se muestra en la tabla 5, el perfil de presión comprendía cuatro fases:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 20 MPa (200 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 20 MPa (200 bar) durante 9,6 minutos;
- en la etapa 3, la presión del gas de expansión de CO₂ se redujo de 20 a 10 MPa (200 a 100 bar) en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 4, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 5 minutos;

Al final de la etapa 4, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 4, el perfil de concentración, calculado utilizando el software de simulación Comsol Multiphysics 10.0, usando datos sobre la difusividad del CO₂ en PS a 100 °C comunicados por Sato *et al.*, en "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene", *The Journal of Supercritical Fluids* 19 (2001) 187-198, y la geometría descrita anteriormente dio como resultado el mostrado en la figura 6A.

En particular, en el disco cilíndrico expandido se reconocieron y distinguieron tres zonas de expansión diferentes, dos próximas a las superficies de las bases, con una alta concentración de agente de expansión, y una zona central con una baja concentración de agente de expansión. A diferencia del perfil de concentración mostrado en la figura 5A, el perfil en este caso es inicialmente plano en las zonas de alta concentración, y disminuye después hacia el interior. En el caso de la figura 5A, por otro lado, no se obtuvo ninguna zona con una concentración constante de gas. A partir de este perfil de concentración, al liberarse la presión, se encontraron las diferentes capacidades de expansión de las diferentes zonas.

Las zonas con una alta concentración de agente de expansión se expandieron con una morfología y una densidad que dependían de las condiciones de expansión, mientras que la zona central que carecía de agente de expansión no se expandió, aunque tenía las mismas condiciones de operación que las zonas de alta concentración.

En particular, la figura 6B muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la sección de la espuma producida, con una estructura de tres capas evidente. Las dos zonas próximas a las superficies de las bases se expandieron, con una densidad de aproximadamente 0,1 g/cm³, y un tamaño mínimo de poro de aproximadamente 20 µm, mientras que la zona central no se expandió. A diferencia del caso descrito en la figura 5B, sin embargo, la morfología de expansión en este caso es más uniforme, como consecuencia de la zona más exterior con una concentración constante, y sólo más hacia el interior disminuye el número de burbujas (y aumenta el tamaño promedio) como consecuencia de la menor concentración de gas.

EJEMPLO 6- INVENCION

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y el posicionamiento de la película de barrera, a la descrita en el ejemplo 1, se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO₂ y 134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) usando el perfil de presión descrito en la tabla 6.

TABLA 6

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	10 (100) (CO ₂)	0,2
Etapa 2	10 (100) (CO ₂)	10 (100) (CO ₂)	9,6
Etapa 3	10 (100) (CO ₂)	10 (100) (134a)	0,2
Etapa 4	10 (100) (134a)	10 (100) (134a)	2

5 Tal como se muestra en la tabla 6, el perfil de presión comprendía cuatro fases:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 10 MPa (100 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 9,6 minutos;
- 10 • en la etapa 3, la presión del gas de expansión de CO₂ se redujo de 10 a 0 MPa (100 a 0 bar) en 0,2 minutos (12 segundos); al mismo tiempo, en la misma etapa, la presión externa se equilibró, mientras se mantenía la presión externa total igual a 10 MPa (100 bar), usando un segundo gas de 134a de mayor peso molecular;
- en la etapa 4, la presión del gas de 134a se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 2 minutos;

15 Al final de la etapa 4, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 4, el perfil de concentración, calculado utilizando el software de simulación Comsol Multiphysics 10.0, usando datos sobre la difusividad del CO₂ en PS a 100 °C comunicados por Sato *et al.*, en "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene", *The Journal of Supercritical Fluids* 19 (2001) 187-198, y la geometría descrita anteriormente dio como resultado el mostrado en la figura 7A. Para utilizar este cálculo, el coeficiente de difusión del gas de 134a se estableció en un valor total mucho más alto que el del CO₂, despreciando, a todos los efectos prácticos, la absorción del 134a en el polímero.

25 En particular, en el disco cilíndrico expandido se reconocieron y distinguieron tres zonas de expansión diferentes, dos próximas a las superficies de las bases, con una alta concentración de agente de expansión, y una zona central con una concentración baja (casi nula) de agente de expansión. A diferencia del perfil de concentración que se muestra en la figura 5A, la concentración de CO₂ en este caso es baja cerca de la superficie.

30 A partir de este perfil de concentración, al liberarse la presión, se encontraron las diferentes capacidades de expansión de las diferentes zonas.

35 Las zonas con una alta concentración de agente de expansión se expandieron con una morfología y una densidad que dependían de las condiciones de expansión, mientras que la zona central que carecía de agente de expansión no se expandió.

40 En particular, la figura 7B muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la sección de la espuma producida, con una estructura de tres capas evidente. Las dos zonas próximas a las superficies de las bases se expandieron, aunque la zona central no se expandió. A diferencia del caso descrito en la figura 5B, sin embargo, en este caso la morfología de expansión se puede describir mediante dos gradientes, con una densidad de burbujas, moviéndose desde el exterior hacia el interior, que aumenta primero y disminuye después, correspondiente al perfil de presión mostrado en la figura 7A.

45 EJEMPLO 7- COMPARACIÓN

En este ejemplo, el polímero utilizado es un poliestireno (PS), código N2380, suministrado por Versalis SpA (Mantua, Italia) con un peso molecular medio, una densidad y un índice de fluidez respectivamente iguales a 300 kDa, 1,05 g/cm³ y 2,0 g/10 min a 200 °C y 10 kg, respectivamente.

50 La muestra consistía en una esfera de PS con un diámetro de 1 mm, mostrada esquemáticamente en la figura 8. Estos objetos se utilizan para fabricar las denominadas perlas preexpandidas que se sinterizarán en sistemas que utilizan vapor de agua para crear un producto terminado aguas abajo de un proceso de sinterización de las perlas preexpandidas. En este sistema, el transporte de masa ocurre en la dirección radial y se puede estudiar como un problema unidimensional. La muestra desprovista de cualquier capa de barrera se alojó en el sistema de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito anteriormente, a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO₂ utilizando el perfil de

presión descrito en la tabla 7.

TABLA 7

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	10 (100)	0,2
Etapa 2	10 (100)	10 (100)	10

5

Tal como se muestra en la tabla 7, el perfil de presión comprendía dos etapas:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 10 MPa (100 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 10 minutos para permitir la solubilización completa del agente de expansión.

10

Al final de la etapa 2, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

15

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 2, el perfil de concentración es constante e igual a aproximadamente el 6 % en peso de CO₂. El perfil de concentración de gas se muestra en la figura 8A.

A partir de este perfil de concentración, hubo una expansión uniforme con la liberación de presión, tanto en términos de densidad (aproximadamente 0,1 g/cm³) como en términos de morfología (tamaño medio de burbuja de 50 µm).

20

Este tipo de estructura uniforme es típico del estado de la técnica.

En la figura 8B se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la espuma resultante.

25

EJEMPLO 8- INVENCION

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y la ausencia de la película barrera, a la descrita en el ejemplo 7, se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

30

A continuación, el sistema se sometió a la fase de solubilización del gas de expansión de CO₂ y N₂ utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 8.

35

TABLA 8

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	10 (100) (CO ₂)	0,2
Etapa 2	10 (100) (CO ₂)	10 (100) (CO ₂)	10
Etapa 3	10 (100) (CO ₂)	10 (100) (N ₂)	0,2
Etapa 4	10 (100) (N ₂)	10 (100) (N ₂)	0,5

Tal como se muestra en la tabla 8, el perfil de presión comprendía cuatro fases:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 10 MPa (100 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 10 minutos para permitir la solubilización completa del agente de expansión.
- en la etapa 3, el CO₂ se sustituyó por N₂
- en la etapa 4, la presión del gas de expansión de N₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 0,5 minutos.

45

Al final de la etapa 4, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 2, el perfil de concentración de los dos gases se muestra en la figura 9A.

50

A partir de este perfil de concentración, con la liberación de presión se produjo una expansión bimodal, tanto en términos de densidad como en términos de morfología.

En la figura 9B se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la espuma resultante. En particular, nótese como en las capas exteriores la morfología es muy fina, que se habían expandido usando N_2 como agente de expansión, mientras que en la zona central expandida con CO_2 , la densidad de las burbujas es menor. En la bibliografía se ha demostrado ampliamente que el N_2 tiene mayor poder nucleante que el CO_2 , a pesar de la menor concentración (a la misma presión), lo que determina menores densidades en el caso de usar CO_2 .

EJEMPLO 9- INVENCION

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y la ausencia de la película barrera, a la descrita en el ejemplo 7, se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO_2 y 134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) usando el perfil de presión descrito en la tabla 9.

TABLA 9

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapas 1	0 (0)	10 (100) (CO_2)	0,2
Etapas 2	10 (100) (CO_2)	10 (100) (CO_2)	10
Etapas 3	10 (100) (CO_2)	10 (100) (134a)	0,2
Etapas 4	10 (100) (134a)	10 (100) (134a)	2

Tal como se muestra en la tabla 1, el perfil de presión comprendía cuatro fases:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO_2 se llevó desde la presión atmosférica hasta 10 MPa (100 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO_2 se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 10 minutos para permitir la solubilización completa del agente de expansión;
- en la etapa 3 el CO_2 se sustituyó por otro gas (134a);
- en la etapa 4, la presión del gas de expansión de 134a se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 2 minutos.

Al final de la etapa 4, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 2, el perfil de concentración de los dos gases se muestra en la figura 10A.

A partir de este perfil de concentración, al liberar la presión, sólo se encontró expansión en la capa central.

En la figura 10B se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la espuma resultante. En particular, se observa cómo existe una capa exterior de aproximadamente 50 micrómetros, no expandida y después un núcleo interior expandido. Esta morfología no se puede obtener salvo que se varíen las condiciones de saturación.

EJEMPLO 10- INVENCION

Una muestra análoga de PS, en cuanto a la composición, la geometría y el posicionamiento de la película de barrera, a la descrita en el ejemplo 1, se recubrió en una de las dos superficies de las bases (la superficie Σ de la figura 2A), con una película polimérica de poli(alcohol vinílico), PVA, de 100 micrómetros de espesor. Este polímero tiene una difusividad con respecto al dióxido de carbono de aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que la del poliestireno en cuestión y se puede utilizar eficazmente para obtener un perfil de concentración asimétrico con respecto al plano, paralelo a los planos de la base, de la línea central de la muestra cilíndrica. Esta muestra se alojó en el reactor del sistema de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. Después se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 100 °C.

A continuación, el sistema se sometió a la etapa de solubilización del gas de expansión de CO_2 utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 10.

TABLA 10

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapas 1	0 (0)	13 (130) (CO_2)	0,2
Etapas 2	13 (130) (CO_2)	13 (130) (CO_2)	600
Etapas 3	13 (130) (CO_2)	8 (80) (CO_2)	10

(continuación)

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 4	8 (80) (CO ₂)	13 (130) (CO ₂)	10

Tal como se muestra en la tabla 10, el perfil de presión comprendía cuatro fases:

- 5 • en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 13 MPa (130 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 13 MPa (130 bar) durante 10 horas (600 minutos) para permitir la solubilización completa del agente de expansión;
- 10 • en la etapa 3, la presión del gas de expansión de CO₂ se redujo a 8 MPa (80 bar) con una rampa lineal en 10 minutos;
- en la etapa 4, la presión del gas de expansión de CO₂ se aumentó a 13 MPa (130 bar) con una rampa lineal en 10 minutos.

15 Al final de la etapa 4, la presión se liberó instantáneamente (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 2, el perfil de concentración de los dos gases se muestra en la figura 11A.

20 A partir de este perfil de concentración, al liberarse la presión, se encontraron las diferentes capacidades de expansión de las diferentes zonas.

25 Las zonas con alta concentración de agente de expansión se expandieron más, con una morfología y una densidad que dependían de las condiciones de expansión, mientras que las zonas con una baja concentración de agente de expansión se expandieron menos.

30 En particular, Las figuras 11B y 11C muestran una imagen de microscopio electrónico de barrido de una sección de la espuma producida, con una evidente estructura asimétrica de cuatro capas con respecto al centro de la muestra (indicada en la imagen de la figura 11C como la "línea central de la muestra"). Para guiar la mirada, se ha insertado un diagrama que muestra la tendencia cualitativa del tamaño de los poros en las diferentes zonas de la micrografía SEM. Las líneas de puntos verticales delimitan las diferentes zonas.

EJEMPLO 11- INVENCION

35 Una muestra de policaprolactona, PCL, un poliéster biocompatible utilizado en el campo de la ingeniería de tejidos, se introdujo en un recipiente de metal poroso que tenía la forma de la porción del extremo superior del fémur, ilustrada en la figura 12A, para limitar y dar forma al material expandido, y el recipiente se alojó en el reactor del aparato de expansión discontinuo ilustrado en la figura 1 y descrito previamente a temperatura ambiente. A continuación se cerró el reactor y se llevó a una temperatura de 80 °C durante 5 minutos y luego a 60 °C.

40 A continuación, el sistema se sometió a la fase de solubilización del gas de expansión de CO₂ y N₂ utilizando el perfil de presión descrito en la tabla 11.

TABLA 11

	Presión inicial (MPa (bar))	Presión final (MPa (bar))	Duración (min)
Etapa 1	0 (0)	10 (100) (CO ₂)	0,2
Etapa 2	10 (100) (CO ₂)	10 (100) (CO ₂)	600
Etapa 3	10 (100) (CO ₂)	10 (100) (N ₂)	0,2
Etapa 4	10 (100) (N ₂)	10 (100) (N ₂)	3

45 Tal como se muestra en la tabla 8, el perfil de presión comprendía cuatro fases:

- en la etapa 1, la presión del gas de expansión de CO₂ se llevó desde la presión atmosférica hasta 10 MPa (100 bar) con una rampa lineal en 0,2 minutos (12 segundos);
- 50 • en la etapa 2, la presión del gas de expansión de CO₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 10 minutos para permitir la solubilización completa del agente de expansión.
- en la etapa 3, el CO₂ se sustituyó por N₂
- en la etapa 4, la presión del gas de expansión de N₂ se mantuvo a 10 MPa (100 bar) durante 3 minutos.

55 Durante la etapa 4, la temperatura se llevó a 40 °C y, al final de la etapa 4, se liberó instantáneamente la presión (a una velocidad máxima de 100 MPa/s (1000 bar/s)) para la expansión.

Inmediatamente antes de la liberación de presión, al final de la etapa 4, el perfil de concentración de los dos gases era similar al mostrado en la figura 9A.

- 5 A partir de este perfil de concentración, con la liberación de presión se produjo una doble expansión, tanto en términos de densidad como en términos de morfología.

- 10 En las figuras 12B y 12C se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de la espuma resultante. La figura 12B ilustra una sección longitudinal, mientras que la figura 12C ilustra una sección transversal. La similitud con la estructura ósea del fémur, ilustrada en la figura 12D, es sorprendente. En particular, la línea recta de puntos de la figura 12D indica una zona de la estructura real del fémur que es muy similar a la mostrada en la figura 12B de la muestra expandida, mientras que la línea circular de la figura 12D indica una zona de la estructura real del fémur que es muy similar a la mostrada en la figura 12C de la muestra expandida. Nótese la orientación y la forma de los poros alargados de la figura 12C, al igual que en un fémur real, obtenidas durante el llenado del molde (los poros siguen las
- 15 líneas de flujo del polímero durante la fase de expansión).

- 20 Por consiguiente, con el proceso de la presente invención es posible crear prótesis óseas artificiales fácilmente y a bajo coste. En general, diseñando adecuadamente el molde, el nivel de llenado con el polímero, las etapas de solubilización y la dinámica de fluidos del llenado del molde con el polímero durante la expansión, es posible crear estructuras porosas multigradiente con las morfologías celulares, densidades y orientaciones deseadas, optimizando las propiedades anisotrópicas estructurales y funcionales del material expandido.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar materiales poliméricos expandidos en capas usando uno o más agentes de expansión, en donde dicho método comprende las etapas siguientes:

- proporcionar un material polimérico expandible;
- solubilizar dicho uno o más agentes de expansión en el material polimérico expandible a presión y a una temperatura superior a 20 °C; y
- liberar la presión instantáneamente;

caracterizado por que la etapa de solubilización se lleva a cabo con un perfil de presión de dicho uno o más agentes de expansión que es variable en el tiempo.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho perfil de presión varía a lo largo del tiempo de manera periódica o no periódica.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** dicho perfil de presión varía a lo largo del tiempo de manera periódica con una forma de onda seleccionada del grupo que consiste en una forma sinusoidal, triangular, cuadrada o de diente de sierra, o combinaciones de estas.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** dicho perfil de presión varía a lo largo del tiempo de manera no periódica siguiendo un perfil lineal, seccionado, curvilíneo, parabólico, exponencial, de impulsos, o combinaciones de estos.

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** dicho perfil de presión varía desde una presión mínima igual a la presión atmosférica hasta un máximo de 30 MPa (300 bar), preferentemente desde presión atmosférica hasta 25 MPa (250 bar), y ventajosamente desde presión atmosférica hasta 20 MPa (200 bar).

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** dicho perfil de presión comprende al menos una etapa con un perfil de presión creciente en el tiempo y al menos una etapa con un perfil de presión decreciente en el tiempo.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** dicho perfil de presión comprende al menos una etapa con un perfil de presión constante en el tiempo.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa un agente de expansión.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa una mezcla de dos o más agentes de expansión.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la concentración de dichos agentes de expansión en dicha mezcla varía a lo largo del tiempo.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho material polimérico se selecciona del grupo que consiste en materiales poliméricos termoplásticos y termoestables, en donde dichos materiales poliméricos termoplásticos se seleccionan preferentemente del grupo que comprende poliolefinas, poliuretanos, poliésteres y poliamidas, y en donde dichos materiales poliméricos termoestables se seleccionan preferentemente del grupo que comprende poliuretanos, resinas epoxídicas, resinas de melamina, polifenoles y poliimidas.

12. Un material polimérico expandido obtenido con el proceso de la reivindicación 1, donde dicho material polimérico expandido tiene una estructura multicapa y una composición uniforme y constante en todos sus puntos, donde dicha estructura multicapa comprende al menos dos capas, donde cada una de dichas al menos dos capas tiene una morfología y/o densidad específica y diferente, **caracterizado por que** presenta una variación gradual de la densidad y/o la morfología en la interfaz entre dichas al menos dos capas presentes en el material expandido.

13. El material polimérico expandido de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** dicho material polimérico expandido consiste en perlas preexpandidas multicapa o láminas expandidas multicapa.

14. El material polimérico expandido de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** dichas perlas preexpandidas multicapa comprenden al menos una capa no expandida y al menos una capa preexpandida, donde dicha capa no expandida está ubicada en una posición radialmente exterior con respecto a la capa preexpandida.

15. El material polimérico expandido de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** dichas láminas expandidas multicapa comprenden (i) al menos una capa con menor densidad y morfología más fina y al menos una capa con mayor densidad y morfología más gruesa, o (ii) al menos una capa con menor densidad y morfología más

gruesa y al menos una capa con mayor densidad y morfología más fina, o (iii) al menos una capa con menor densidad y al menos una capa con mayor densidad, con morfología uniforme, o (iv) al menos una capa con una morfología más gruesa y al menos una capa con una morfología más fina, con densidad uniforme.

- 5 16. El material polimérico expandido de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** dicha estructura multicapa comprende al menos tres capas.
17. El material polimérico expandido de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** dicha estructura multicapa comprende de tres a cinco capas.
- 10 18. Un producto fabricado hecho total o parcialmente del material polimérico expandido con una estructura multicapa y composición uniforme y constante en todos sus puntos de acuerdo con la reivindicación 12.
- 15 19. El producto fabricado de acuerdo con la reivindicación 18, donde dicha estructura multicapa comprende una morfología multigradiente.
- 20 20. El producto fabricado de acuerdo con la reivindicación 18, donde dicha estructura multicapa comprende una morfología anisotrópica.
- 25 21. El producto fabricado de acuerdo con la reivindicación 18, donde dicho producto fabricado se selecciona del grupo que consiste en sistemas de protección (espinilleras, órtesis dorsales o lumbares, hombreras y coderas, rodilleras, protectores y almohadillas, chalecos antibalas), cascos, prótesis ortopédicas, prótesis dentales, prótesis para epidermis, armazones para ingeniería tisular, losas y sistemas de absorción e insonorización, sistemas y losas de aislamiento térmico, suelas y elementos para calzado deportivo, paneles para coches, equipamiento deportivo, mobiliario, envasado, membranas y sistemas de filtración, espumas de protección para materiales cerámicos y metales porosos, espumas para difusores y aireadores, sistemas biomédicos, almohadillas y parches para la administración controlada de fármacos, sistemas de respuesta mecánica progresiva, sistemas de respuesta funcional progresiva, sistemas de blindaje electromagnético, sistemas catalíticos, espumas para la aeronáutica y el sector aeroespacial, espumas para optoelectrónica, sistemas de flotación, bastidores y chasis, y monturas de gafas.
- 30 22. El producto fabricado de acuerdo con la reivindicación 18, en donde dicho producto fabricado se selecciona del grupo que consiste en prótesis ortopédicas.
- 35 23. El producto fabricado de acuerdo con la reivindicación 22, donde dichas prótesis ortopédicas se seleccionan del grupo que consiste en endoprótesis ortopédicas de los miembros inferiores (pie, tobillo, rodilla, fémur, cadera), de los miembros superiores (mano, muñeca, codo, húmero, hombro) y de la columna vertebral.

Fig. 1A

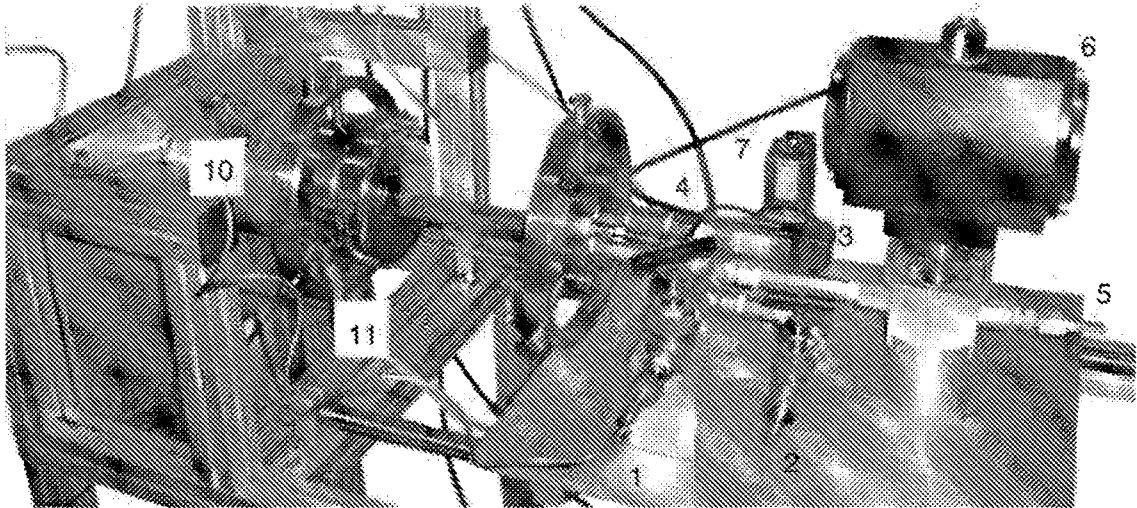


Fig. 1B

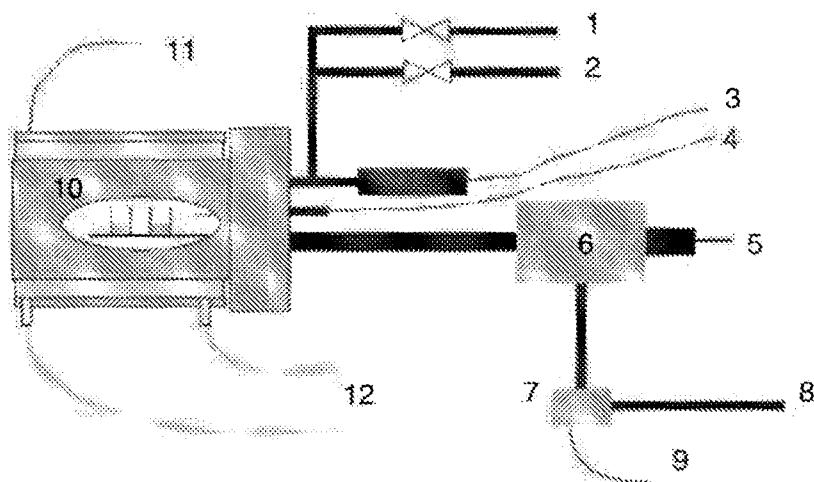


Fig. 2A

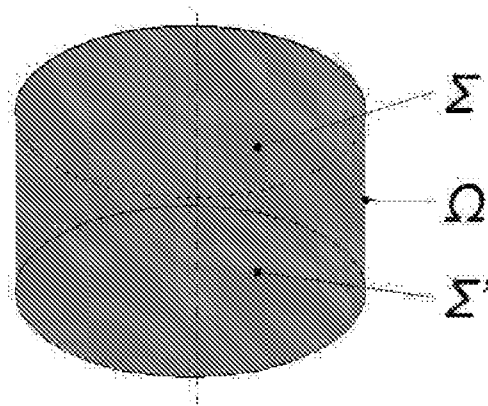


Fig. 2B

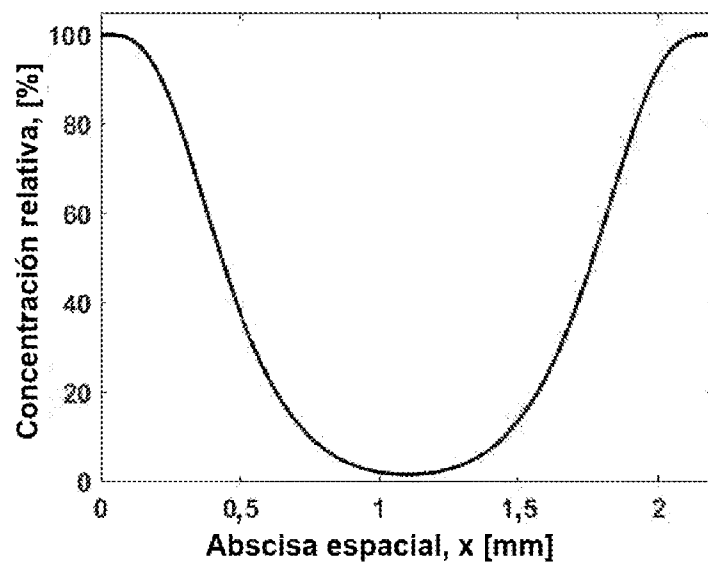


Fig. 2C

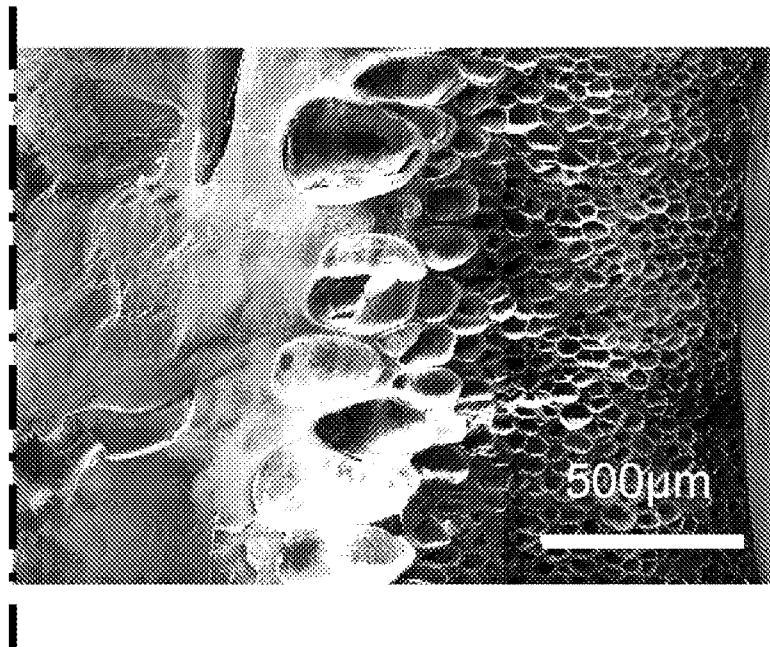


Fig. 3A

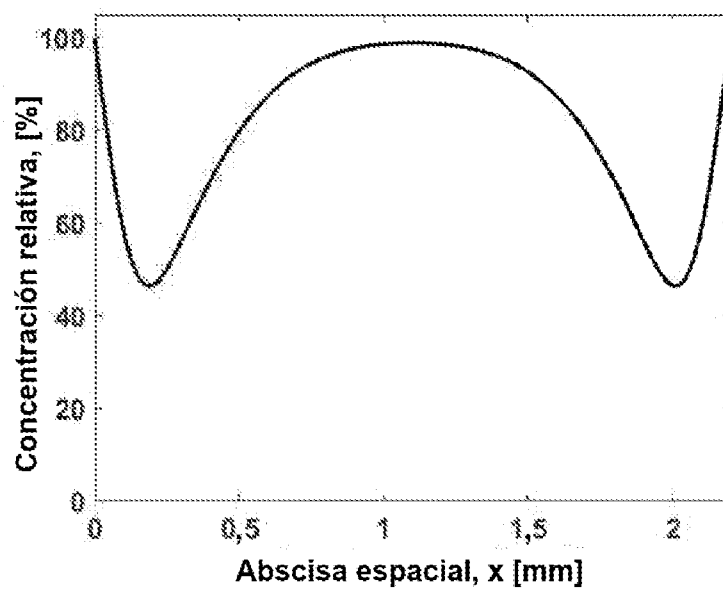


Fig. 3B

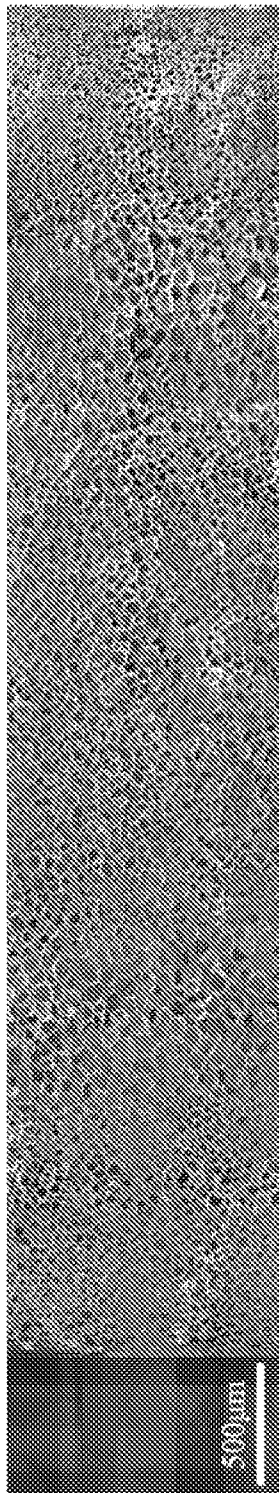


Fig. 3C

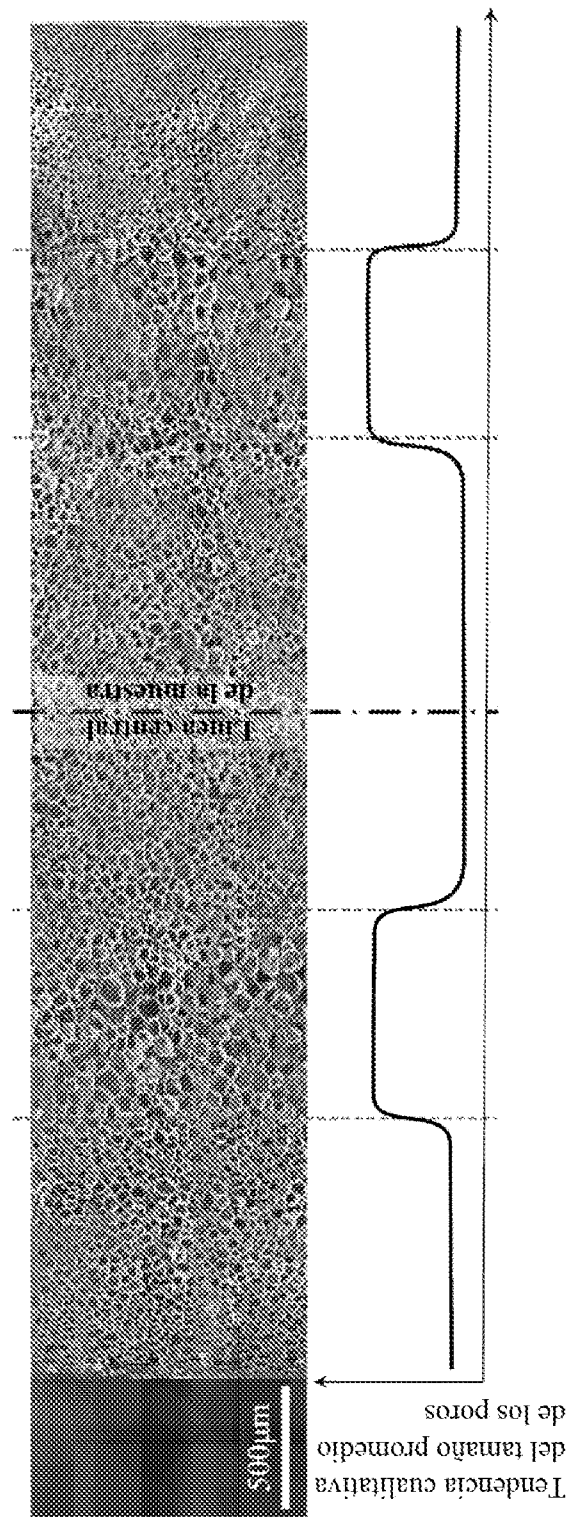


Fig. 4A

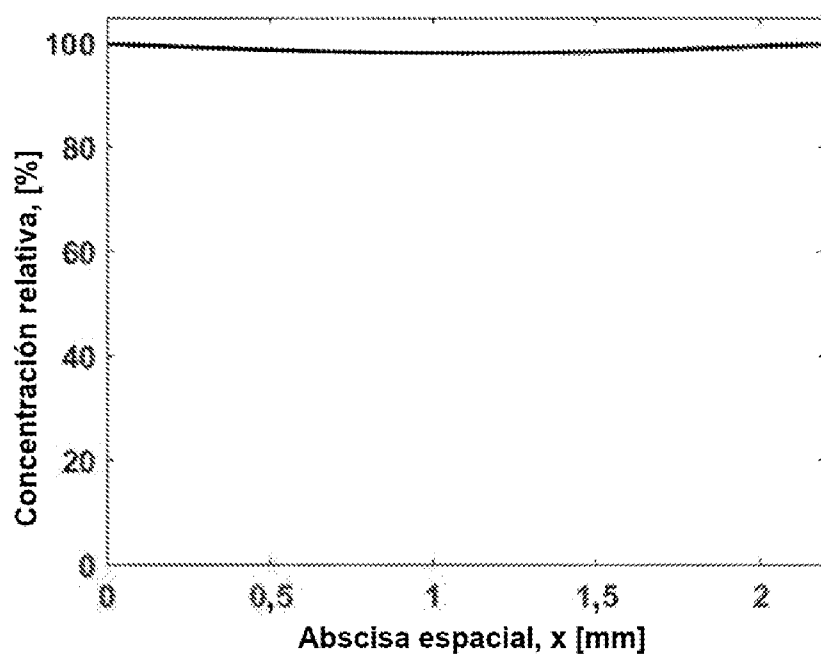


Fig. 4B

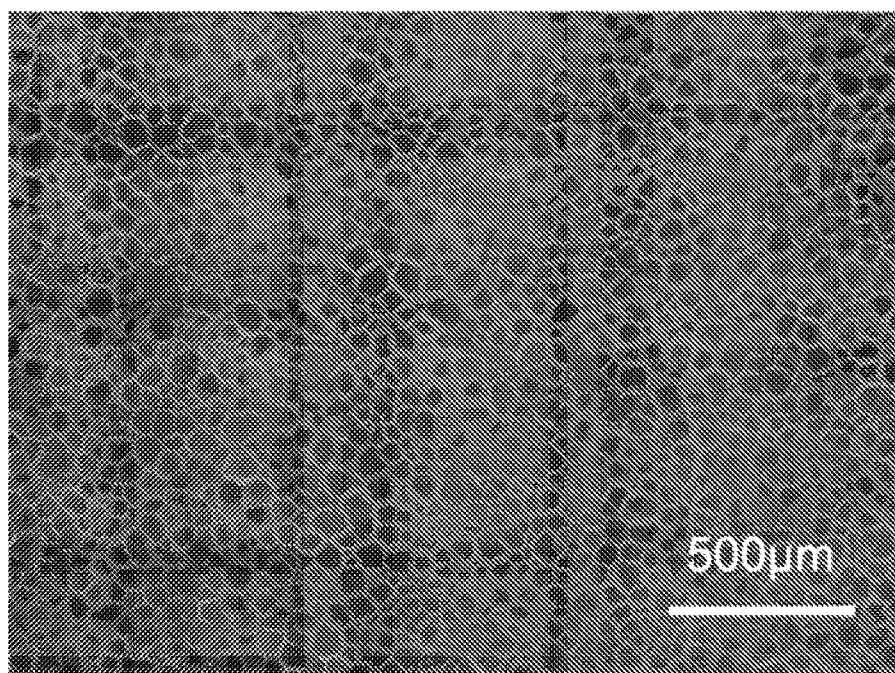


Fig. 5A

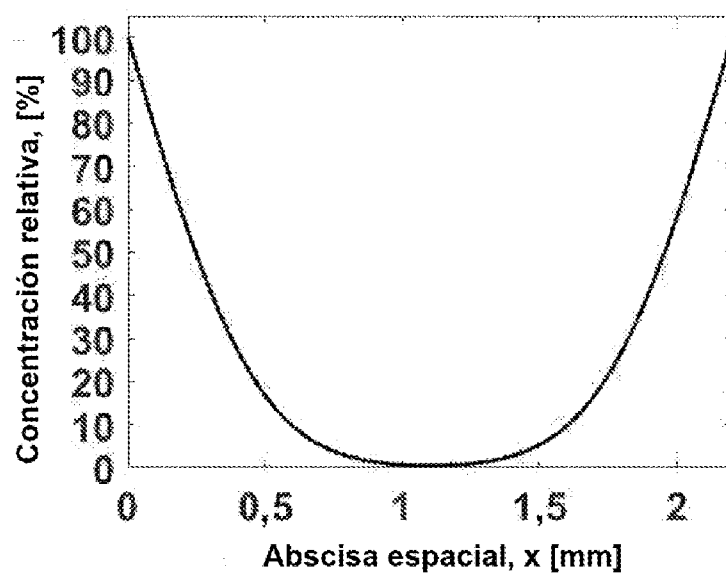


Fig. 5B

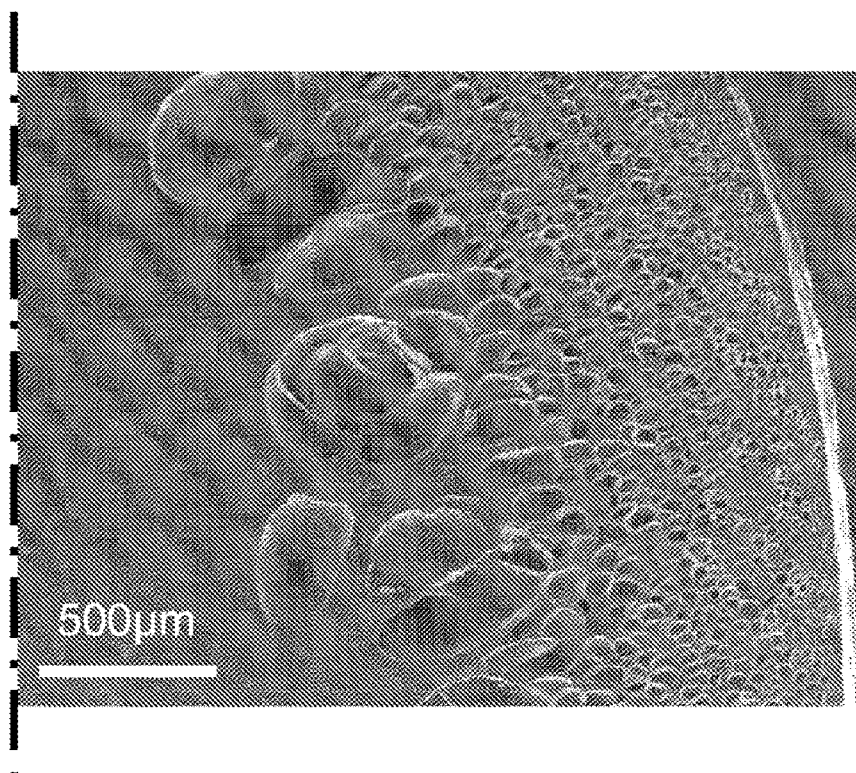


Fig. 6A

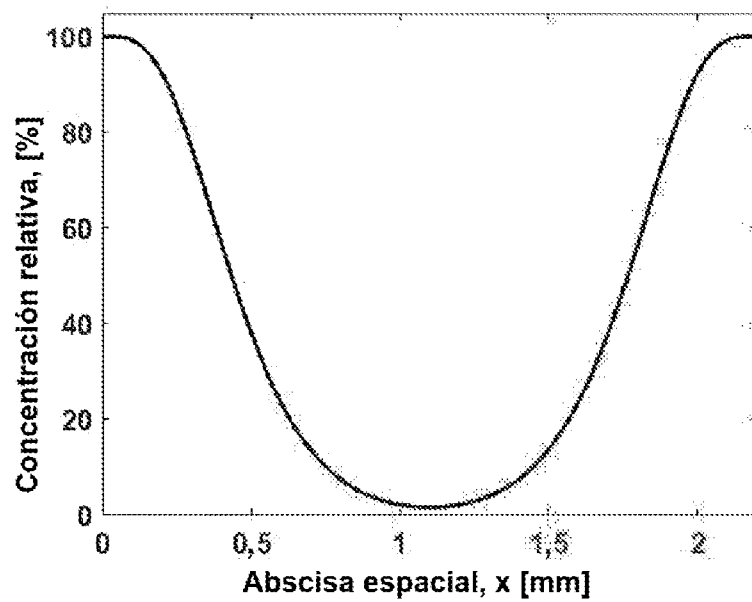


Fig. 6B

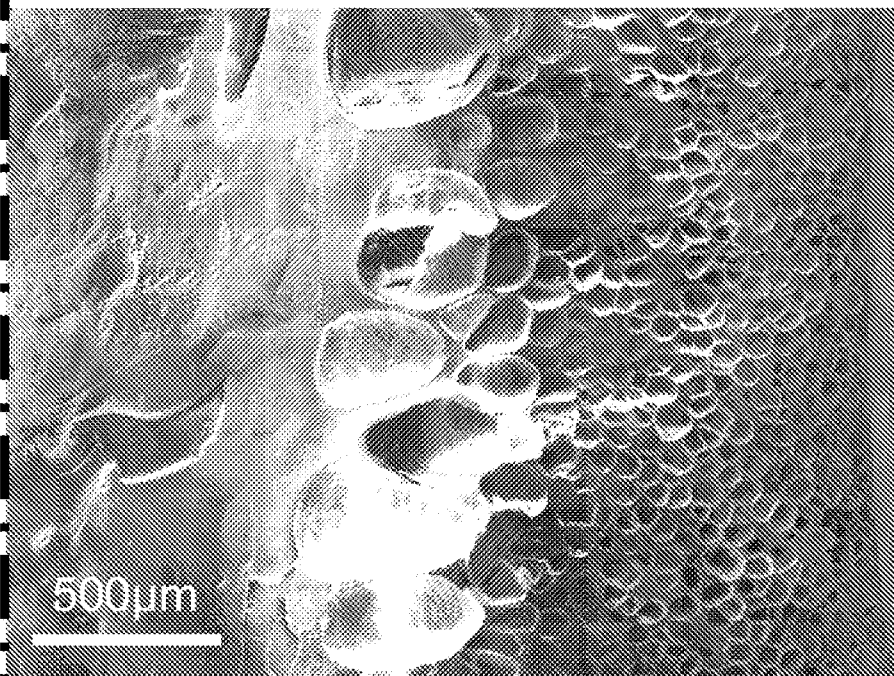


Fig. 7A

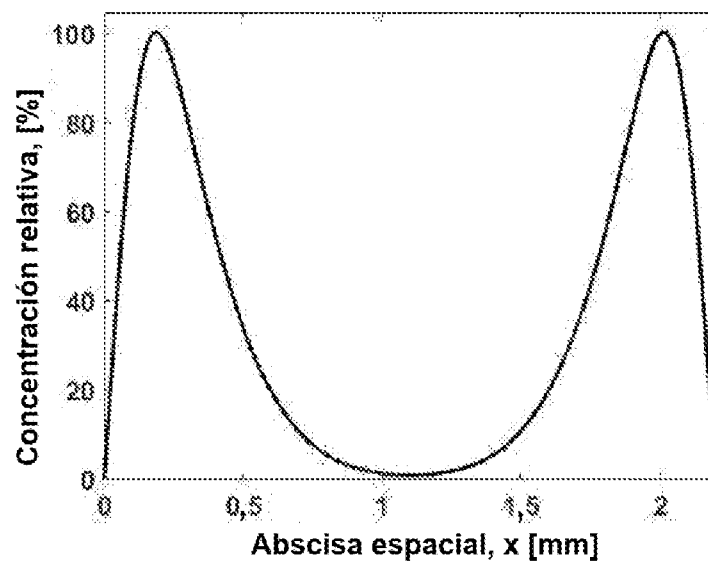


Fig. 7B

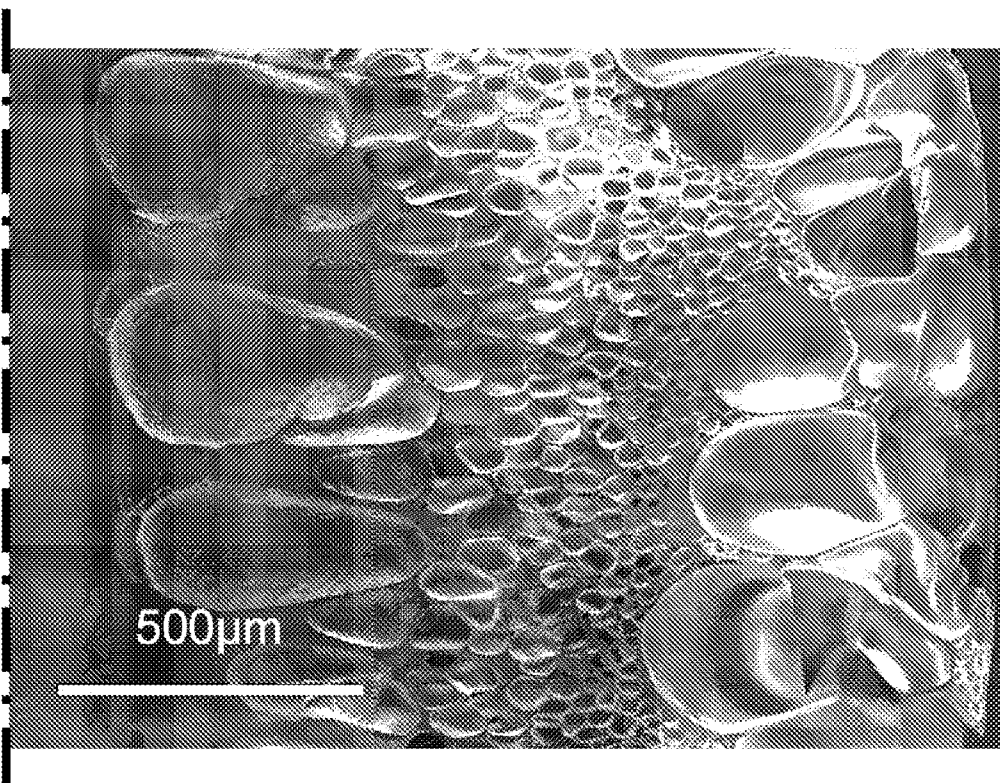


Fig. 8

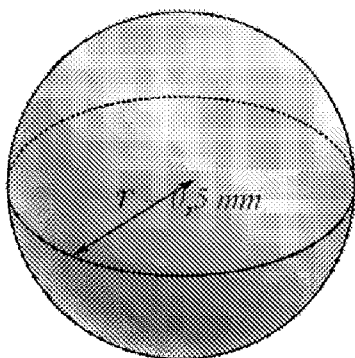


Fig. 8A

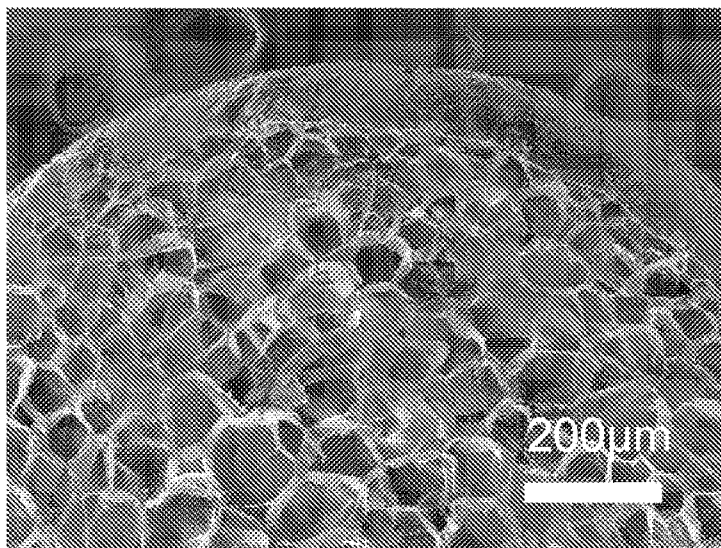
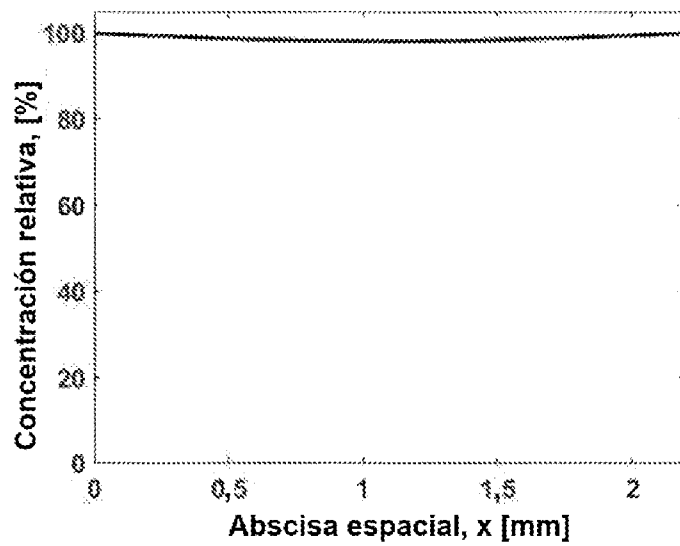


Fig. 8B

Fig. 9A

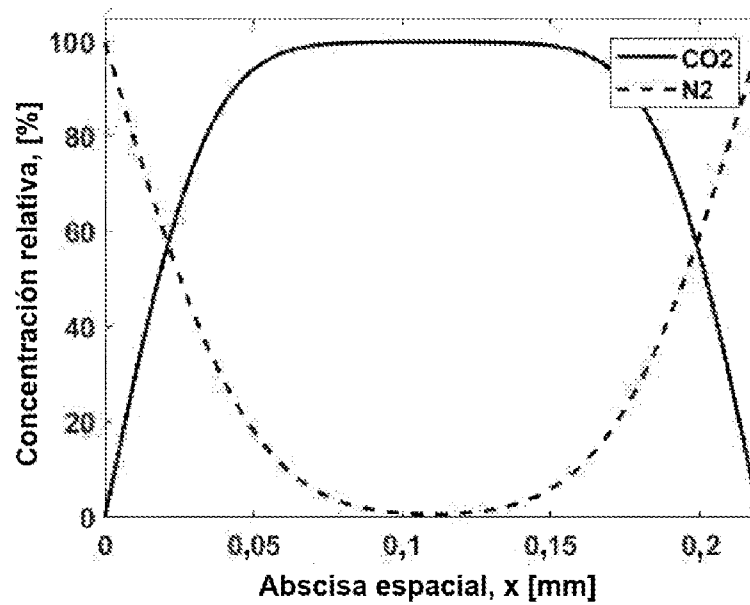


Fig. 9B

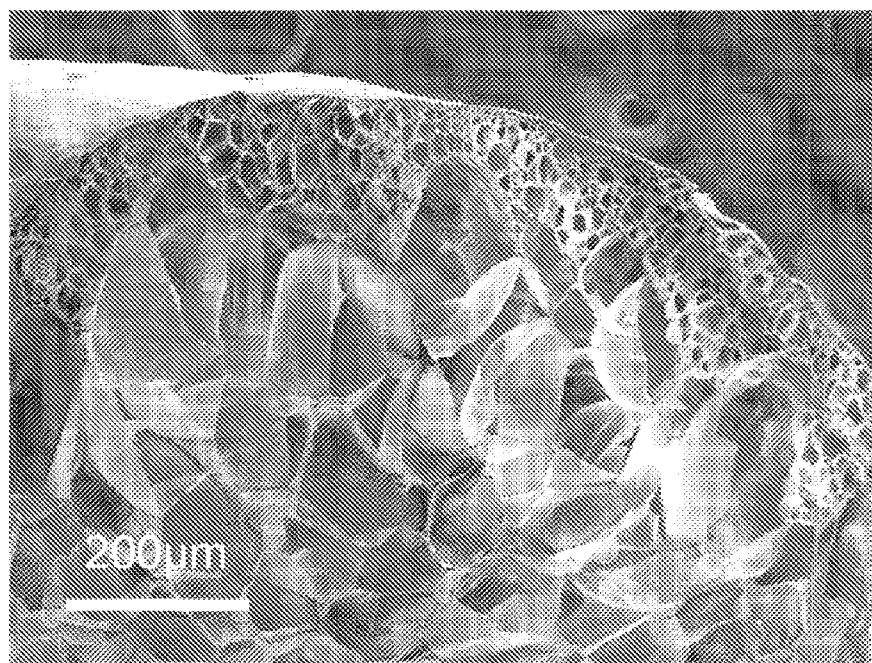


Fig. 10A

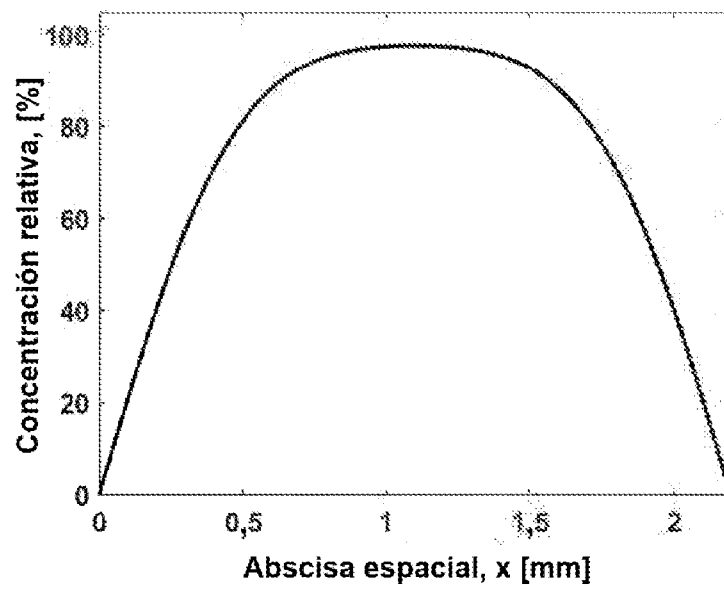


Fig. 10B

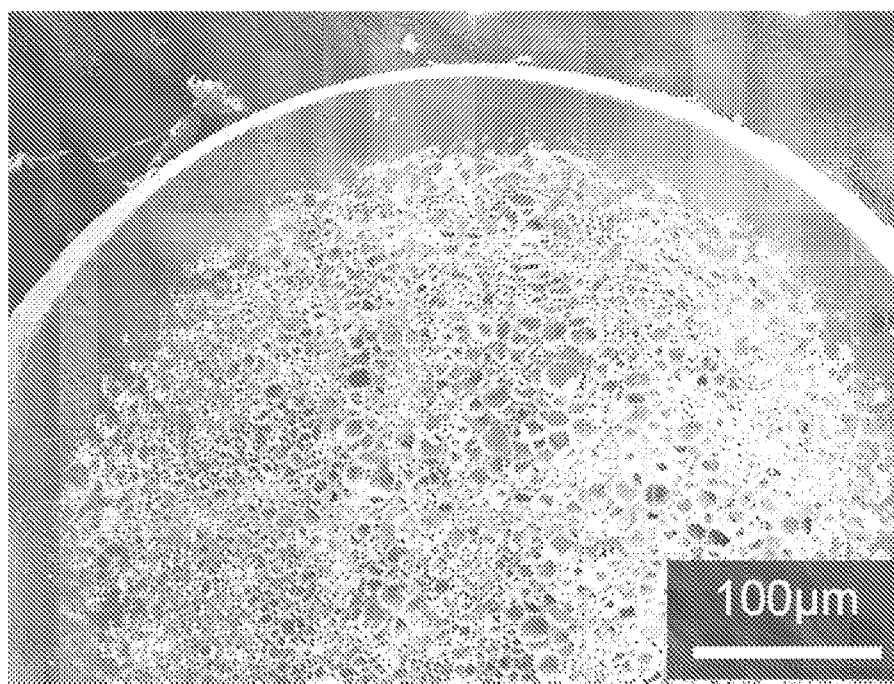
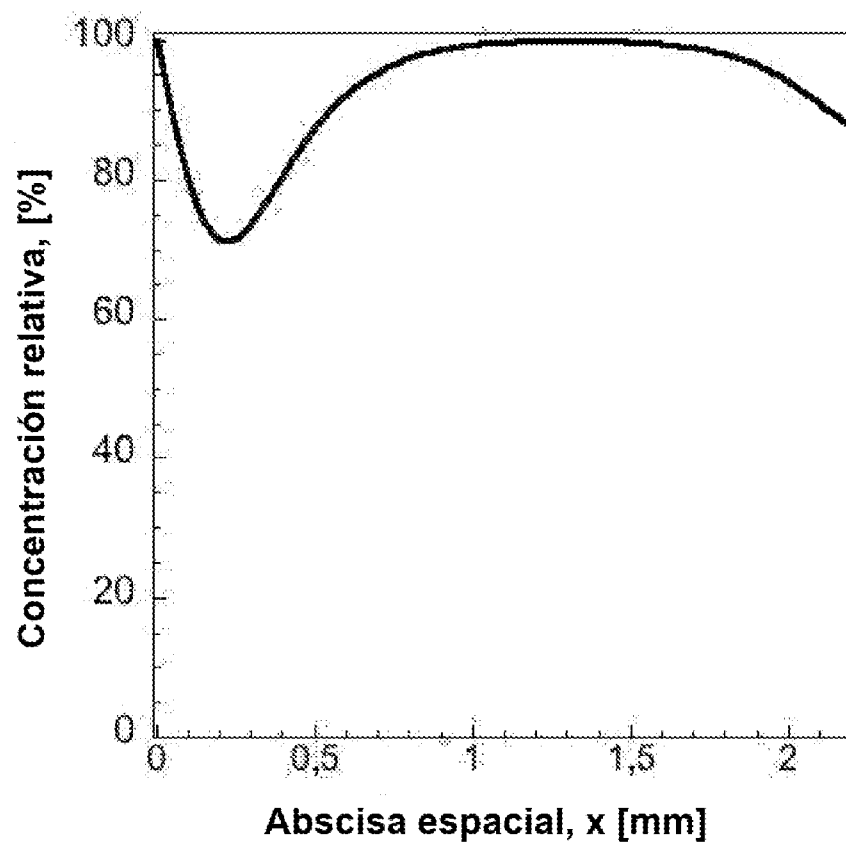


Fig. 11A



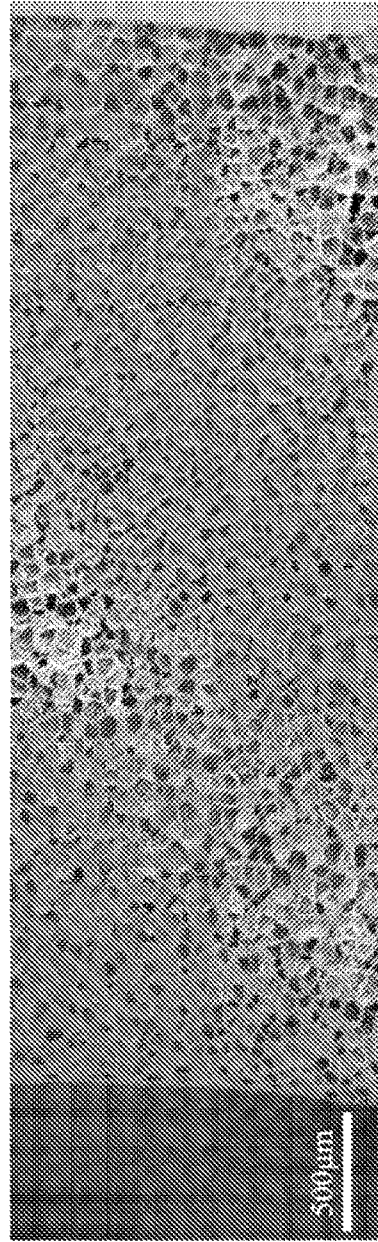


Fig. 11B

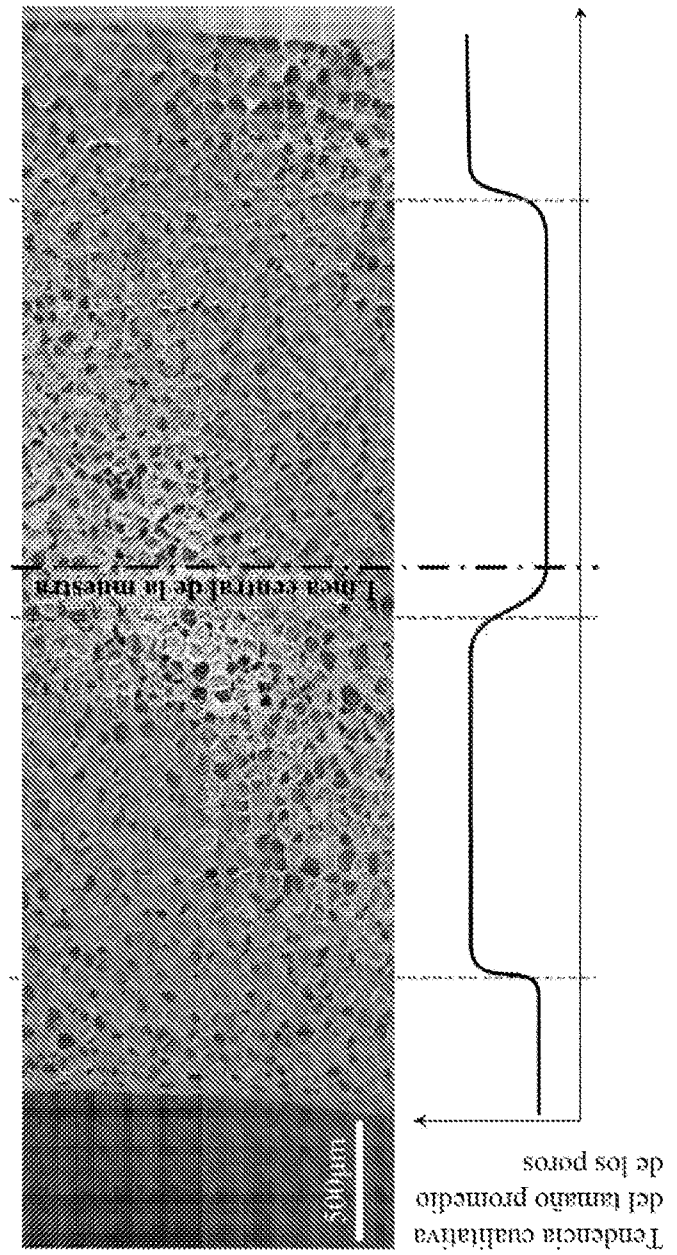


Fig. 11C

Fig. 12A

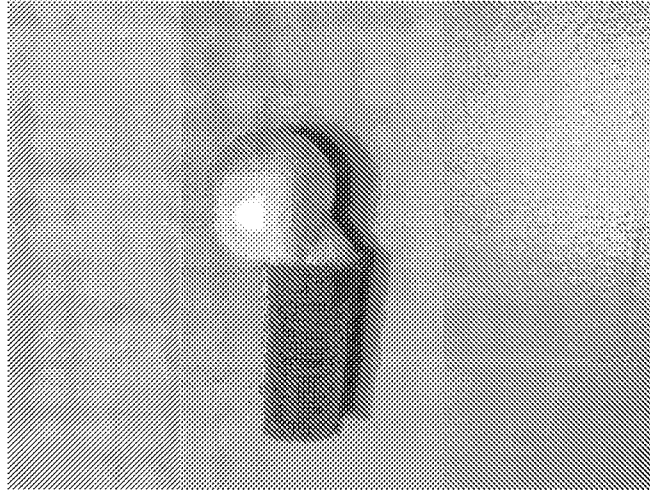


Fig. 12B

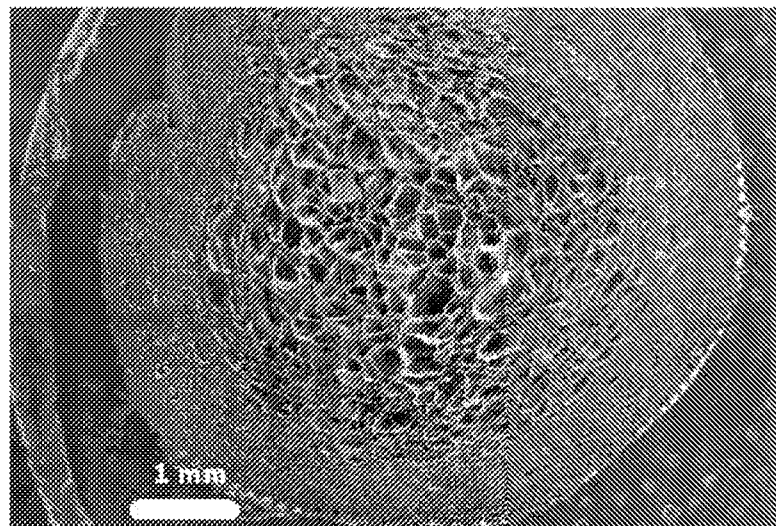


Fig. 12C

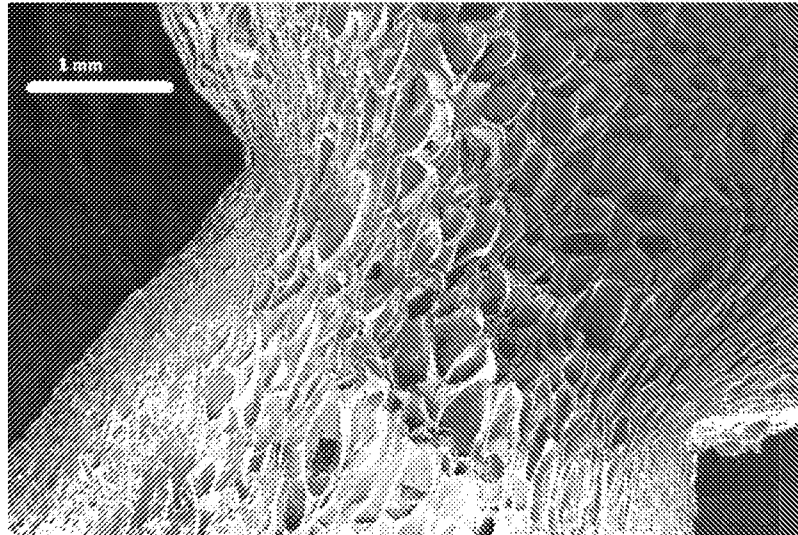


Fig. 12D

