

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 016 136**

51 Int. Cl.:

B29C 44/12 (2006.01)

B29C 44/34 (2006.01)

B29C 44/44 (2006.01)

B29C 64/153 (2007.01)

B29C 67/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2021** **PCT/EP2021/081565**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2022** **WO22106319**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2021** **E 21805549 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025** **EP 4247610**

54 Título: **Artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado y una espuma y procedimiento de producción de un cuerpo poroso estructurado y una espuma de partículas**

30 Prioridad:

17.11.2020 EP 20208235

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

08.05.2025

73 Titular/es:

BASF SE (100.00%)
Carl-Bosch-Straße 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

FISCHER, FLORIAN;
VERBELEN, LEANDER;
FANTINO, ERIKA;
SCHMIDT, LISA MARIE y
HAASE, EVA ANNA

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 016 136 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

Artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado y una espuma y procedimiento de producción de un cuerpo poroso estructurado y una espuma de partículas

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el cuerpo poroso estructurado (PB) proporcionado se inserta en un molde (M) y el molde (M) se llena con perlas de espuma expandida (EFB) de manera que las perlas de espuma expandida (EFB) están en contacto entre sí y el cuerpo poroso estructurado (PB) está al menos parcialmente en contacto con las perlas de espuma expandida (EFB). A continuación, las perlas de espuma expandida (EFB) se sueldan térmicamente, en el que se forma la espuma de partículas (PF) y se obtiene el artículo de material compuesto. Las perlas de espuma expandida (EFB) comprenden un elastómero termoplástico. La presente invención se refiere además al uso de los artículos de material compuesto inventivos en la industria del calzado, en el sector del deporte y el ocio, en la construcción de vehículos, en el sector médico, en la ingeniería mecánica y en el sector de la logística. Además, la presente invención se refiere a un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) comprenden el mismo polímero (P), en el que la espuma de partículas (PF) comprende un elastómero termoplástico (TPE).

Utilizando espumas puras, es posible conseguir una amplia gama de propiedades en dureza, flexibilidad y rebote que vienen definidas por la densidad y la distribución del tamaño de las celdas de aire esféricas encerradas en la espuma, así como por el propio material de la espuma. En principio, también es posible conseguir diferentes densidades dentro de una misma pieza de espuma; sin embargo, esto es muy difícil cuando se utilizan espumas de partículas producidas por soldadura térmica, ya que, con los métodos habituales, no es posible colocar las diferentes partículas o perlas exactamente en un molde.

Los cuerpos porosos estructurados como, por ejemplo, las superficies mínimas triplemente periódicas (TPMS) o las estructuras reticulares comprenden generalmente una red tridimensional de puntos nodales, conectados entre sí por puntales, y un volumen hueco presente entre los puntales. En caso de que los cuerpos porosos estén estructurados periódicamente, suelen comprender una celda unitaria que se repite en al menos dos dimensiones. Para producir estos cuerpos porosos estructurados de forma muy rentable, individualizada y conservando los recursos, se suele utilizar una tecnología de impresión en 3D. Al igual que las espumas, las propiedades pueden controlarse mediante la densidad de los cuerpos porosos estructurados. Además, las propiedades mecánicas pueden controlarse mediante el tipo de celda unitaria, el tamaño y/o el diámetro del haz de la impresora 3D. En comparación con las espumas, no sólo son posibles las cavidades esféricas, sino todo tipo de estructuras. Esto permite diseñar una gama más amplia de comportamientos mecánicos. Además, también es posible variar el comportamiento mecánico dentro de una parte del cuerpo poroso estructurado, de modo que distintas zonas de esta parte tengan una respuesta mecánica diferente. Por lo tanto, el diseño de un cuerpo poroso estructurado puede optimizarse para cada usuario final específico sin costes de producción adicionales.

Sin embargo, una desventaja de los cuerpos porosos estructurados es un pandeo bajo una determinada presión, lo que significa que, a una determinada presión, algunos de los puntales de los cuerpos porosos estructurados se pandean y la resistencia contra la compresión disminuye rápidamente. Además, como los cuerpos porosos estructurados son estructuras abiertas, pueden absorber fácilmente suciedad y agua si no se sellan. Debido a la gran superficie de los cuerpos porosos estructurados, también se ven afectados más rápidamente por condiciones ambientales como la humedad y la radiación UV. Además, a menudo necesitan un costoso tratamiento posterior para limpiarlos de residuos de polvo y alisar la superficie, sobre todo cuando se producen con una tecnología basada en polvo o filamentos. Otra desventaja es que, debido a la alta complejidad de los cuerpos porosos estructurados (periódicamente) impresos en 3D, es difícil obtener una alta consistencia pieza a pieza, ya que pequeñas variaciones en el procedimiento de impresión pueden tener un efecto significativo en el comportamiento final de la pieza.

Con el fin de aprovechar de forma óptima las ventajas de ambos materiales, y, eliminar en la medida de lo posible las desventajas, la optimización por separado de estos dos materiales en cuanto a su composición y procedimientos de producción, así como su combinación en un material compuesto, ha cobrado recientemente un gran interés.

El documento EP 3 292 795 A1 describe el uso de un polímero elástico para la producción de un cuerpo poroso en un procedimiento de fabricación aditiva. El polímero se selecciona, por ejemplo, entre elastómeros de poliuretano termoendurecible (PUR) o elastómeros termoplásticos a base de uretano (TPU). El cuerpo poroso puede alcanzar una compresión del 40 % de ≥ 10 a ≤ 100 kPa.

El documento CN 109688877 A también describe un cuerpo poroso producido en un procedimiento de fabricación aditiva. El material del cuerpo se encuentra en una primera región del cuerpo diferente del material de una segunda región del cuerpo. Los materiales se seleccionan, por ejemplo, entre elastómeros termoplásticos (TPE), poliuretano termoplástico (TPU) o poliacrilato. El cuerpo poroso también tiene una dureza de compresión (40 % de compresión) en al menos una dirección espacial de ≥ 10 a ≤ 100 kPa.

El documento US 2019/0357695 A1 describe un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo y una espuma sólida, en el que el material del cuerpo es diferente del de la espuma. El cuerpo se produce mediante un procedimiento de fabricación aditiva y está formado, al menos parcialmente, por un material polimérico seleccionado del grupo de, por ejemplo, poliuretanos termoestables, epóxidos o elastómeros termoplásticos a base de uretano (TPU). El artículo de material compuesto se produce poniendo en contacto el cuerpo con una mezcla de reacción que reacciona para producir espuma de polímero, en la que la mezcla de reacción penetra al menos parcialmente en el interior del cuerpo. La mezcla de reacción puede contener poliisocianatos, polioles y, además, agentes espumantes químicos y/o físicos. El artículo de material compuesto presenta una buena estabilidad a la intemperie.

El artículo "The formation and stabilization of lattice structures via foam addition" (J.B. Ostos et al., Acta Materialia, 2012) presenta un compuesto que comprende una estructura reticular polimérica de baja densidad con huecos a escala centimétrica y una espuma estocástica con poros a la escala submilimétrica en los espacios entre los puntales de la estructura reticular. La estructura reticular se fabrica con tiol-eno fotopolimerizado y se recubre con prepolímeros de poliuretano en un mezclador de alta velocidad para obtener el material compuesto.

El documento US 2016/0324260 A1 describe un artículo de calzado con una entresuela, en el que la entresuela incluye una estructura reticular con una pluralidad de listones. La estructura reticular la proporciona un polvo fundido de nailon o PTFE.

El documento FR 2 919 238 divulga un elemento (1) de tapicería de asiento de vehículo automóvil que comprende un bastidor (2) asociado a un bloque (3) de soporte de material flexible, caracterizándose dicho elemento en que dicho material es a base de poliolefina expandida, comprendiendo la superficie exterior de dicho bloque (3) al menos una zona granulada (4) que forma una cara de aspecto.

El documento US 2015/0150381 A1 divulga muebles tapizados para sentarse y, más particularmente, muebles fabricados moldeando una capa exterior de espuma alrededor de una carcasa interior que tiene un saliente de soporte lumbar.

El documento CH 706 241 A2 divulga un procedimiento de producción de una placa de espuma, en particular con fines decorativos o para su uso como placa de aislamiento térmico para el aislamiento térmico de fachadas exteriores, superficies de base, paredes, techos, techos u otras partes de edificios, en particular de poliestireno expandido (EPS), caracterizado porque se inserta un elemento de diseño en un molde de espuma y a continuación el molde de espuma se rellena con perlas de poliestireno preexpandido y se espuma en bloque con el elemento de diseño utilizando vapor.

El documento FR 2 812 234 divulga una paleta de poliestireno expandido que tiene un bloque de espuma de poliestireno encerrado en una cubierta permeable al vapor.

El documento FR 2 779 088 divulga un procedimiento de producción de un cuerpo espumado que tiene una superficie que consiste al menos parcialmente en una estructura superficial (9), en la que partículas termoplásticas espumadas se sueldan entre sí en una cavidad de molde (4) mediante soplado de vapor, siendo la estructura (9) permeable al vapor. La estructura superficial (9) envuelve las partículas termoplásticas dentro de la cavidad del molde (4), formando bordes cubiertos.

Sin embargo, hasta ahora especialmente la producción de un material compuesto ha sido extremadamente problemática ya que la formación de la espuma dentro del cuerpo poroso estructurado puede conducir a varios problemas: Por ejemplo, la formación exotérmica de la espuma puede provocar altas temperaturas que destruyan o deterioren el cuerpo poroso estructurado. Además, la fuerte y rápida expansión de la espuma puede romper algunas de las conexiones o puntales del cuerpo poroso estructurado. Además, la formación de la espuma también puede verse influida por el cuerpo poroso estructurado, cuando el cuerpo poroso estructurado, por ejemplo, actúa como lugar de nucleación y da lugar a estructuras de espuma inesperadas o incontrolables. Por último, la mayoría de los ejemplos del estado de la técnica utilizan materiales químicos diferentes para el cuerpo poroso estructurado y la espuma, lo que puede dar lugar a problemas de compatibilidad y también dificulta mucho más el reciclado.

El objeto subyacente a la presente invención era, por lo tanto, proporcionar un procedimiento mejorado para producir un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado y una espuma, que también permite sintonizar independientemente las propiedades mecánicas del cuerpo poroso estructurado y de la espuma comprendida en el artículo de material compuesto. Con este procedimiento también debería ser posible mejorar las propiedades mecánicas opuestas del cuerpo poroso estructurado y de la espuma de forma independiente. Otro objeto de la presente invención era proporcionar un material compuesto con buenas propiedades de reciclado.

Según un primer aspecto de la presente invención, el objeto se consigue mediante un procedimiento de producción de un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas a) a d)

a) proporcionar el cuerpo poroso estructurado (PB),

b) insertar el cuerpo poroso estructurado (PB) proporcionado en la etapa a) en un molde (M),

c) llenado del molde (M) con perlas de espuma expandida (EFB) de modo que las perlas de espuma expandida (EFB) estén en contacto entre sí y el cuerpo poroso estructurado (PB) esté al menos parcialmente en contacto con las perlas de espuma expandida (EFB), y

d) soldar térmicamente las perlas de espuma expandida (EFB), en el que se construye la espuma de partículas (PF) y se obtiene el artículo de material compuesto,

en el que las perlas de espuma expandida (EFB) comprenden un elastómero termoplástico (TPE).

Según un segundo aspecto de la presente invención, el objeto se consigue mediante artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) comprenden cada uno el mismo polímero (P), en el que la espuma de partículas (PF) comprende un elastómero termoplástico (TPE).

Sorprendentemente se ha descubierto que mediante el procedimiento inventivo, especialmente mediante la inserción del cuerpo poroso estructurado (PB) en el molde (M), es posible definir las propiedades mecánicas del artículo de material compuesto en cualquier punto del artículo de material compuesto.

Además, sorprendentemente se ha encontrado que la rigidez y la dureza a la compresión del artículo de material compuesto podrían aumentarse en comparación con la rigidez de la espuma de partículas (PF) pura a menor densidad sin influir significativamente en el rebote. Gracias al uso de cuerpos porosos estructurados (PB), también es posible conseguir un gradiente de rigidez.

Sorprendentemente el artículo de material compuesto se comporta más rígido en ensayos estáticos y dinámicos que una espuma de partículas (PF) sin cuerpo poroso estructurado (PB) aunque el cuerpo poroso estructurado (PB) es más blando que la espuma de partículas (PF).

Ventajosamente, el cuerpo poroso estructurado (PB) no muestra ninguna influencia negativa sobre la termosoldadura de las perlas de espuma expandida (EFB) y el rebote.

Además, en caso de que un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma (F) comprendan cada uno el mismo polímero (P), se consigue una compatibilidad y reciclabilidad mejoradas.

A continuación se proporcionan definiciones que proporcionan mayor detalle del artículo de material compuesto y también del procedimiento de producción inventivo para dicho artículo de material compuesto.

Artículo de material compuesto

Los artículos de material compuesto per se son en principio conocidos por el experto en la técnica. Suelen estar formados por diferentes componentes de estado sólido (materiales) que normalmente difieren entre sí por su naturaleza química y/o tienen propiedades físico-mecánicas especiales debido a su geometría. El "artículo de material compuesto" en el contexto de la presente invención se compone preferentemente de un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que la espuma de partículas (PF) se prepara soldando térmicamente perlas de espuma expandida (EFB). El artículo de material compuesto en general se produce mediante un procedimiento que comprende las etapas a) a d).

Etapas a)

En la etapa a), se proporciona el cuerpo poroso estructurado (PB).

El cuerpo poroso estructurado (PB) comprende preferentemente al menos un polímero termoplástico o termoestable (TP) seleccionado del grupo que consiste en copolímeros vinilo-aromáticos modificados por impacto, elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliolefinas (PO), copoliésteres alifáticos-aromáticos, policarbonatos, poliuretanos termoplásticos (TPU), poliamidas (PA), sulfuros de polifenileno (PPS), poliarilketonas (PAEK), polisulfonas y poliimidas (PI), más preferentemente elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliuretanos termoplásticos (TPU) y poliamidas, y en particular preferentemente poliuretanos termoplásticos (TPU).

El cuerpo poroso estructurado (PB) comprende preferentemente una red tridimensional de puntos nodales y un volumen hueco, en el que los puntos nodales están unidos a otro por puntales y el volumen hueco está presente entre los puntales.

El cuerpo poroso estructurado (PB) puede estructurarse periódicamente. En caso de que el cuerpo poroso estructurado (PB) esté estructurado periódicamente, comprende muchas celdas unitarias idénticas y se define por el diseño de una única celda unitaria que se repite al menos en dos dimensiones.

Ejemplos de cuerpos porosos estructurados (PB) adecuados son estructuras reticulares o superficies mínimas triplemente periódicas (TPMS).

En el contexto de la presente invención, una "estructura reticular" comprende una red tridimensional de puntos nodales unidos entre sí por puntales, y un volumen hueco presente entre los puntales, en la que un punto nodal de la estructura reticular puede estar conectado con la misma y/o diferente cantidad de puntales que otro punto nodal de la estructura reticular, y en la que la longitud de un puntal de la estructura reticular puede ser igual y/o diferente que la de otro puntal de la estructura reticular. Por lo tanto, en analogía con la terminología de la cristalografía, una estructura reticular según la invención puede comprender una celda unitaria que se repite periódicamente en dos o tres dimensiones y/o una estructura amorfa.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "superficie mínima triplemente periódica" significa que la superficie mínima se compone de una celda unitaria que se repite en tres dimensiones y tiene uno de los doscientos treinta grupos espaciales cristalográficos como su grupo de simetría.

En una realización preferida, el cuerpo poroso estructurado (PB) es una estructura reticular.

El cuerpo poroso estructurado (PB) se produce preferentemente mediante un procedimiento de impresión tridimensional (3D).

Los procedimientos de impresión 3D (tridimensional) como tales son conocidos por un experto en la técnica. En principio, pueden utilizarse todas las diferentes técnicas de impresión 3D conocidas, tales como la fusión selectiva por láser, la fusión por haz de electrones, la sinterización selectiva por láser (SLS), el procedimiento de fusión multichorro (MJF), la estereolitografía (SLA), la producción digital de luz (DLP) o el procedimiento de modelado por deposición fundida (FDM). Lo mismo se aplica a los materiales de partida correspondientes, tales como polvo o filamentos, que se aplican capa por capa en los respectivos procedimientos de impresión 3D para producir el objeto tridimensional (3D) deseado.

En el contexto de la presente invención, el procedimiento de impresión 3D es preferentemente un procedimiento de sinterización, más preferentemente un procedimiento de sinterización selectiva por láser (SLS) o un procedimiento de fusión multichorro (MJF).

La provisión del cuerpo poroso estructurado (PB) mediante un procedimiento de sinterización comprende preferentemente las siguientes etapas i) y ii):

i) proporcionar una capa de un polvo sinterizado (SP), que comprenda preferentemente al menos un polímero termoplástico o termoestable (TP) seleccionado del grupo que consiste en copolímeros vinilo-aromáticos modificados por impacto, elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliolefinas (PO), copoliésteres alifático-aromáticos, policarbonatos, poliuretanos termoplásticos (TPU), poliamidas (PA), sulfuros de polifenileno (PPS), poliarilcetonas (PAEK), polisulfonas y poliimidas (PI), más preferentemente de elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliuretanos termoplásticos (TPU) y poliamidas, y en particular preferentemente de poliuretanos termoplásticos (TPU), y

ii) sinterización de la capa de polvo sinterizado (SP) proporcionada en la etapa i).

Tras la etapa ii), la capa del polvo sinterizado (SP) se rebaja normalmente en el espesor de capa de la capa del polvo sinterizado (SP) proporcionada en la etapa i) y se aplica una capa adicional de polvo sinterizado (SP). A continuación se sinteriza de nuevo según la etapa ii).

De esta manera, por un lado la capa superior del polvo sinterizado (SP) se une con la capa inferior del polvo sinterizado (SP), y por otro lado las partículas del polvo sinterizado (SP) se unen entre sí dentro de la capa superior por fusión.

En el procedimiento según la invención, las etapas i) y ii) pueden repetirse de este modo.

Repitiendo el descenso del lecho de polvo, la aplicación del polvo sinterizado (SP) y la sinterización y, de este modo, la fusión del polvo sinterizado (SP), se produce el cuerpo poroso estructurado (PB). No es necesario un material de soporte adicional porque el propio polvo sinterizado no fundido (SP) actúa como material de soporte.

Los procedimientos de impresión 3D particularmente preferidos, el procedimiento de sinterización selectiva por láser (SLS) o el procedimiento de fusión multichorro (MJF), son bien conocidos por el experto en la técnica y se describen en detalle, por ejemplo, en los documentos US 4,863,538 (SLS), US 5,658,412 (SLS), US 5,647,931 (SLS) y WO 2015/108543 (MJF).

El polvo sinterizado (SP) suele tener partículas. Estas partículas tienen, por ejemplo, un tamaño (valor D50) en el intervalo de 10 a 190 μm , preferentemente en el intervalo de 15 a 150 μm , más preferentemente en el intervalo de 20 a 110 μm y especialmente preferentemente en el intervalo de 40 a 100 μm .

En el contexto de la presente invención, se entiende por "D50" el tamaño de partícula en el que el 50 % en volumen de las partículas basado en el volumen total de las partículas es menor o igual que D50 y el 50 % en volumen de las partículas basado en el volumen total de las partículas es mayor que D50.

El polvo sinterizado (SP) suele tener una temperatura de fusión ($T_{M(SP)}$) en el intervalo desde 80 a 220 °C. Preferentemente, la temperatura de fusión ($T_{M(SP)}$) del polvo sinterizado (SP) está en el intervalo desde 100 a 190 °C y especialmente preferentemente en el intervalo de 120 a 170 °C.

- 5 La temperatura de fusión ($T_{M(SP)}$) se determina en el contexto de la presente invención mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es habitual medir una serie de calentamiento (H) y una serie de enfriamiento (K), cada una con una tasa de calentamiento y una tasa de enfriamiento de 20 K/min respectivamente, en las que se obtiene un diagrama DSC. La temperatura de fusión ($T_{M(SP)}$) se entiende entonces como la temperatura a la que el pico de fusión del recorrido de calentamiento (H) del diagrama DSC muestra un máximo.

Etapa b)

- 10 En la etapa b), el cuerpo poroso estructurado (PB) proporcionado en la etapa a) se inserta en un molde (M), en el que el molde (M) comprende preferentemente una parte fija (FP) y una parte móvil (MP) y el cuerpo poroso estructurado (PB) se inserta preferentemente en la parte fija (FP) o en la parte móvil (MP) del molde (M).

- 15 Es posible que el cuerpo poroso estructurado (PB) encaje exactamente en el molde (M), preferentemente en la parte fija (FP) o en la parte móvil (MP) del molde (M); sin embargo, es igualmente posible que el cuerpo poroso estructurado (PB) llene sólo una parte del molde (M), preferentemente la parte fija (FP) o la parte móvil (MP) del molde.

- 20 En el contexto de la presente invención, el término "se ajusta exactamente" significa que la longitud del cuerpo poroso estructurado (PB) corresponde al menos en un 95 %, preferentemente al menos en un 98 %, a la longitud del molde (M), preferentemente a la longitud de la parte fija (FP) o de la parte móvil (MP) del molde (M), que la anchura del cuerpo poroso estructurado (PB) corresponde al menos en un 95 %, preferentemente al menos en un 98 %, a la anchura del molde (M), preferentemente a la anchura de la parte fija (FP) o de la parte móvil (MP) del molde (M), y que el espesor del cuerpo poroso estructurado (PB) corresponda al menos en un 95 %, preferentemente al menos en un 98 %, al espesor del molde (M), preferentemente al espesor de la parte fija (FP) o de la parte móvil (MP) del molde (M).

- 25 En el contexto de la presente invención, la expresión "llena sólo una parte del molde (M)" significa que la longitud del cuerpo poroso estructurado (PB) corresponde a menos del 95 % a la longitud del molde (M), preferentemente a la longitud de la parte fija (FP) o de la parte móvil (MP) del molde (M), que la anchura del cuerpo poroso estructurado (PB) corresponda en menos del 95 % a la anchura del molde (M), preferentemente a la anchura de la parte fija (FP) o de la parte móvil (MP) del molde (M), y que el espesor del cuerpo poroso estructurado (PB) corresponda en menos del 95 % al espesor del molde (M), preferentemente al espesor de la parte fija (FP) o de la parte móvil (MP) del molde (M).

Etapa c)

En la etapa c), el molde (M) se llena con perlas de espuma expandida (EFB) de manera que las perlas de espuma expandida (EFB) estén en contacto entre sí y el cuerpo poroso estructurado (PB) esté al menos parcialmente en contacto con las perlas de espuma expandida (EFB).

- 35 En el contexto de la presente invención, el término "al menos parcialmente en contacto" significa que al menos el 10 %, preferentemente al menos el 20 %, más preferentemente al menos el 30 %, de la superficie del cuerpo poroso estructurado (PB) están en contacto con las perlas de espuma expandida (EFB).

- 40 Las perlas de espuma expandida (EFB) per se son en principio conocidas por el experto en la técnica. Las perlas de espuma expandida adecuadas se divulgan, por ejemplo, en los documentos WO 94/20568 A1, WO 2007/082838 A1, WO 2017/030835 A1, WO 2013/153190 A1 o WO 2010/010010 A1. Las perlas de espuma expandida (EFB) comprenden un elastómero termoplástico (TPE).

Ejemplos de elastómeros termoplásticos (TPE) comprendidos en las perlas de espuma expandida (EFB) son poliuretano termoplástico, poliamida termoplástica, poliéster éster termoplástico, (co)poliéster termoplástico, vulcanizado termoplástico, poliolefina termoplástica y copolímero en bloque de estireno termoplástico.

- 45 Más preferentemente, las perlas de espuma expandida (EFB) comprenden poliuretano termoplástico. Las perlas de espuma expandida (EFB) especialmente preferidas son las perlas de espuma expandida compuestas de poliuretano termoplástico, disponibles bajo el nombre comercial Infinergy® de BASF SE.

- Además, las perlas de espuma expandida (EFB) tienen preferentemente un diámetro promedio de 0,2 a 20 mm, preferentemente de 0,5 a 15 mm y en particular de 1 a 12 mm. En el caso de perlas no esféricas, por ejemplo alargadas o cilíndricas, por diámetro promedio se entiende el diámetro promedio de la dimensión más larga.

Las perlas de espuma expandida (EFB) en el contexto de la presente invención tienen preferentemente un punto de fusión $T_{M(EFB)} \leq 300$ °C, más preferentemente ≤ 250 °C y en particular ≤ 220 °C, determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según DIN EN ISO 11357-1:2016, mientras que el punto de fusión se determina a partir de la curva DSC según DIN EN ISO 11357-3:2018.

En una realización preferida, las perlas de espuma expandida (EFB) tienen celdas cerradas.

En el contexto de la presente invención, el término "celdas cerradas" significa que las cavidades de las celdas encerradas en las perlas de espuma expandida (EFB) no están conectadas entre sí por aberturas en las paredes de las celdas respectivas. En el contexto de la presente invención, un material de celdas cerradas siempre comprende más celdas cerradas que abiertas (en relación con el número total de celdas).

Preferentemente, las perlas de espuma expandida (EFB) que tienen celdas cerradas comprenden al menos 80 %, más preferentemente al menos 90 %, más preferentemente al menos 95 %, de celdas cerradas, basándose en el número total de celdas en las perlas de espuma expandida (EFB) que tienen celdas cerradas.

En una realización preferida, las perlas de espuma expandida (EFB) dentro del artículo de material compuesto obtenido tienen una densidad aparente en el intervalo desde 20 a 350 kg/m³, preferentemente en el intervalo desde 60 a 210 kg/m³, y más preferentemente en el intervalo desde 100 a 170 kg/m³.

Etapas d)

En la etapa d), las perlas de espuma expandida (EFB) se sueldan térmicamente, en las que se construye la espuma de partículas (PF) y se obtiene el artículo de material compuesto.

La espuma de partículas (PF), en el contexto de la presente invención, es una espuma en la que están unidas las perlas de espuma expandida (EFB).

La soldadura térmica puede realizarse por vapor, microondas, variotherm o radiofrecuencia, preferentemente por vapor.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "por variotherm" significa que la soldadura térmica se lleva a cabo bajo una curva de temperatura dinámica forzada.

Preferentemente, la soldadura térmica en la etapa d) se lleva a cabo vaporizando las perlas de espuma expandida (EFB) a una primera temperatura T₁ que está por encima de la temperatura de reblandecimiento T_S de las perlas de espuma expandida (EFB).

La primera temperatura T₁ en la etapa d) está preferentemente en el intervalo desde 90 a 200 °C, más preferentemente en el intervalo desde 100 a 170 °C, más preferentemente en el intervalo desde 110 a 140 °C.

Para vaporizar las perlas de espuma expandida (EFB), en una realización preferida, entre la etapa b) y la etapa c), se lleva a cabo una etapa e2), en la que el molde (M) se cierra parcialmente moviendo la parte móvil (MP) del molde (M) de manera que se construye una grieta (C) entre la parte fija (FP) y la parte móvil (MP), en la que el espesor de la grieta (C) está preferentemente en el intervalo desde 5 a 24 mm.

En este caso, existe un volumen variable a través del cual se puede ajustar la densidad de la espuma, lo que significa que las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan preferentemente a través de la grieta (C).

En esta realización, la vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB) según la etapa d) comprende preferentemente las siguientes etapas d1) a d4)

d1) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB) a través de la grieta (C), en la que

el vapor se suministra por el lado de la parte móvil (MP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte fija (FP), o

el vapor se suministra por el lado de la parte fija (FP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte móvil (MP), o

el vapor se suministra posteriormente por el lado de la parte móvil (MP) y por el lado de la parte fija (FP) y sale del molde (M) posteriormente por el lado de la parte fija (FP) y por el lado de la parte móvil (MP), respectivamente,

d2) cerrar completamente el molde (M) moviendo aún más la parte móvil (MP) del molde (M),

d3) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), o

vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M), o

vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra posteriormente en el lado de la parte móvil (MP) y en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), y

d4) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra simultáneamente en el lado de la parte fija (FP) y en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M).

En el contexto de la presente invención, el término "el vapor se suministra posteriormente en el lado de la parte móvil (MP) y en el lado de la parte fija (FP) y sale del molde (M) posteriormente en el lado de la parte fija (FP) y en el lado de la parte móvil (MP), respectivamente" según la etapa d1) significa que el vapor se suministra primero por el lado de la parte fija (FP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte móvil (MP) del molde (M) y, a continuación, el vapor se suministra por el lado de la parte móvil (MP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte fija (FP) del molde (M),

o

el vapor se suministra primero por el lado de la parte móvil (MP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte fija (FP) del molde (M) y, después, el vapor se suministra por el lado de la parte fija (FP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte móvil (MP) del molde (M).

En el contexto de la presente invención, el término "posteriormente suministrado en el lado de la parte móvil (MP) y en el lado de la parte fija (FP)" según la etapa d3) significa o bien que el vapor se suministra primero en el lado de la parte fija (FP) del molde (M) y después de eso, el vapor se suministra en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M),

o

el vapor se suministre primero en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M) y, a continuación, el vapor se suministra en el lado de la parte fija (FP) del molde (M).

La vaporización según la etapa d1) también se denomina vaporización de grietas. La vaporización según la etapa d3) también se denomina vaporización cruzada, la vaporización según la etapa d4) también se denomina vaporización en autoclave.

En la etapa d1), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan preferentemente con una presión de vapor en el intervalo desde 0,7 a 2,0 bar, más preferentemente con una presión de vapor en el intervalo desde 1,2 a 1,8 bar en el lado de la parte fija (FP) y/o en el lado de la parte móvil (MP). Preferentemente se vaporizan a través de la grieta (C) durante un período de tiempo en el intervalo desde 3 y 30 s, más preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo desde 10 y 20 s.

En la etapa d3), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan preferentemente con una presión de vapor en el intervalo desde 1,1 a 3,5 bar, más preferentemente en el intervalo desde 1,1 a 1,5 bar en el lado de la parte fija (FP). Además, en la etapa d3), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan preferentemente con una presión de vapor en el intervalo desde 1,1 a 3,5 bar, más preferentemente en el intervalo desde 1,5 a 3,0 bar en el lado de la parte móvil (MP). Preferentemente se vaporizan durante un período de tiempo en el intervalo desde 3 y 60 s, y más preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo desde 5 y 40 s.

En la etapa d4), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan preferentemente con una presión absoluta de vapor en el intervalo desde 1,3 a 3,5 bar, más preferentemente en el intervalo desde 1,7 a 3,0 bar. Preferentemente se vaporizan durante un período de tiempo en el intervalo desde 3 y 80 s, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo desde 10 y 60 s.

Para vaporizar las perlas de espuma expandida (EFB), en otra realización preferida, entre la etapa b) y la etapa c), se lleva a cabo una etapa e1), en la que el molde (M) se cierra completamente moviendo la parte móvil (MP) del molde (M), en el que la vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB) según la etapa d) comprende las siguientes etapas d3) y d4)

d3) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), o

vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M), o

vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra posteriormente en el lado de la parte móvil (MP) y en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), y

d4) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra simultáneamente en el lado de la parte fija (FP) y en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M).

En esta realización, las realizaciones y preferencias mencionadas anteriormente con respecto a las etapas d3) y d4) se aplican de forma análoga. En este caso, la cantidad de perlas de espuma expandida (EFB) se regula mediante la presión de llenado.

Después de la etapa d), el molde (M) se enfría preferentemente con agua que tenga una temperatura en el intervalo desde 10 a 30 °C, más preferentemente de 15 a 25 °C, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo desde 1 a 5 minutos.

5 La presente invención también proporciona un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el cuerpo poroso estructurado (PB) se obtiene mediante un procedimiento de impresión tridimensional (3D) y la espuma de partículas (PF) comprende un elastómero termoplástico (TPE), poliestireno (PS), etilvinilacetato (EVA), poliolefina o una mezcla de los mismos. Para este artículo de material compuesto, se aplican análogamente las realizaciones y preferencias arriba mencionadas con respecto al artículo de material compuesto obtenido por el procedimiento arriba mencionado (según la reivindicación 14) y el procedimiento como tal para su producción (según la reivindicación 1). Sin embargo, el artículo de material compuesto también puede producirse mediante un procedimiento, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas a) a d)

a) proporcionar el cuerpo poroso estructurado (PB),

b) insertar el cuerpo poroso estructurado (PB) proporcionado en la etapa a) en un molde (M),

15 c) llenado del molde (M) con perlas de espuma expandida (EFB) de modo que las perlas de espuma expandida (EFB) estén en contacto entre sí y el cuerpo poroso estructurado (PB) esté al menos parcialmente en contacto con las perlas de espuma expandida (EFB), y

d) encolado de las perlas de espuma expandida (EFB), en el que se construye la espuma de partículas (PF) y se obtiene el artículo de material compuesto.

20 Sin embargo, también es posible que se utilice una técnica híbrida para construir la espuma de partículas, en la que la técnica híbrida incluye una soldadura térmica y un encolado.

El artículo de material compuesto inventivo tiene una densidad en el intervalo desde 200 a 500 kg/m³, preferentemente en el intervalo desde 250 a 450 kg/m³, y más preferentemente en el intervalo desde 300 a 450 kg/m³.

25 Los artículos de material compuesto inventivos pueden utilizarse en la industria del calzado (por ejemplo, calzado para correr, calzado de seguridad), en el sector del deporte y el ocio (por ejemplo, sillines de bicicleta), en la construcción de vehículos (por ejemplo, muebles, asientos), en el sector médico (por ejemplo, miembros artificiales, prótesis), en la ingeniería mecánica y en el sector de la logística.

30 Un objeto adicional de la presente invención es por lo tanto también el uso de los artículos de material compuesto inventivos en la industria del calzado, en el sector deportivo y de ocio, en la construcción de vehículos, en el sector médico, en la ingeniería mecánica y en el sector de la logística.

Artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma (F).

35 Un objeto adicional de la presente invención es un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) comprenden cada uno el mismo polímero (P), en el que la espuma de partículas (PF) comprende un elastómero termoplástico (TPE). A menos que se indique lo contrario, cualquier término como "cuerpo poroso estructurado PB" o "espuma de partículas (PF)" tiene el mismo significado (incluyendo cualquier preferencia) para este tema de la presente invención que el descrito para los temas de la presente invención mencionados anteriormente.

40 En una realización preferida, el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) comprenden cada uno al menos 50 % en peso del polímero (P), preferentemente al menos 70 % en peso del polímero (P) y más preferentemente al menos 90 % en peso del polímero (P).

En una realización más preferida, el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) consisten cada uno esencialmente en el mismo polímero (P).

45 La expresión "cada uno consiste esencialmente en" en el presente caso se entiende en el sentido de que el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) comprenden cada uno más del 98 % en peso, preferentemente más del 99 % en peso, más preferentemente más del 99,5 % en peso del mismo polímero (P).

En una realización preferida, el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) consisten cada uno en el mismo polímero (P).

50 También se prefiere que el polímero (P) sea al menos un polímero termoplástico o termoestable (P) seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, poliácridatos, polimetacrilatos, politetrafluoroetileno y poliestirenos.

También se prefiere que el cuerpo poroso estructurado (PB).

i) comprenda una red tridimensional de puntos nodales y un volumen hueco, en la que los puntos nodales están unidos entre sí por puntales y el volumen hueco está presente entre los puntales, y/o

ii) se produzca mediante un procedimiento de impresión tridimensional (3D), y/o

iii) tenga una estructura reticular o una superficie mínima triplemente periódica (TPMS).

- 5 También se prefiere que el procedimiento de impresión 3D sea un procedimiento de sinterización, preferentemente un procedimiento de sinterización selectiva por láser (SLS) o un procedimiento de fusión por chorro múltiple (MJF).

La invención se explica con más detalle a continuación mediante ejemplos, pero no está restringida a los mismos.

Ejemplos

Ejemplos inventivos E1 y E2

10 Producción de artículos de material compuesto

Etapas a) (Suministro de los cuerpos porosos estructurados (PB))

- Se generaron dos estructuras reticulares, diseñadas en Rhino/Grasshopper. Por lo tanto, se rellenó un espacio de 200x200x20mm con un gráfico de estructura de diamante y se aplicaron diferentes diámetros, por ejemplo, para la estructura reticular de diamante (D 1 mm), se aplicó un diámetro de 1 mm al gráfico. Tras exportar esta estructura, se imprimió en 3D utilizando una impresora HP 5200 MJF y un polvo de poliuretano termoplástico (Ultrasint® TPU01, BASF SE). Tras la impresión, las estructuras reticulares se limpiaron con aire seco y chorro de arena.

Las estructuras reticulares generadas se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1

<u>Estructura reticular</u>	<u>Tipo</u>
<u>Lat 1</u>	<u>estructura reticular romboidal (D 1 mm)</u>

20 (continuación)

<u>Estructura reticular</u>	<u>Tipo</u>
<u>Lat 2</u>	<u>estructura reticular (D0,7-2 mm)</u>

Etapas b) (Inserción del cuerpo poroso estructurado (PB))

- Para la producción de los artículos de material compuesto, se utilizó una moldeadora de arcón de vapor, tipo Boost Energy Foamer K68 de la empresa Kurtz Ersa GmbH. La máquina estaba equipada con un molde de placa de prueba cuadrática (M) (dimensión: 200x200x20 mm) que se componía de una parte fija (PF) y una parte móvil (PM). Cada una de las estructuras reticulares impresas en 3D se insertó en la parte fija (FP) del molde (M).

Etapas e2) (Cierre parcial del molde (M))

- Después de insertar la estructura reticular respectiva en la parte fija (FP) del molde (M), el molde (M) se cerró parcialmente moviendo la parte móvil (MP) del molde (M) de manera que se construye una grieta (C) entre la parte fija (FP) y la parte móvil (MP) del molde (M).

Etapas c) (Llenado del molde (M))

- A continuación, el molde (M) se llenó con perlas de espuma expandida (EFB) (perlas de espuma de poliuretano termoplástico expandido Infinergy 200 MP, BASF SE) de manera que las perlas de espuma expandida (EFB) estén en contacto entre sí y la estructura reticular esté al menos parcialmente en contacto con las perlas de espuma expandida (EFB).

Etapas d1) (Vaporización de grietas)

Después de llenar el molde (M) con las perlas de espuma expandida (EFB), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizaron a través de la grieta (C), en la que el vapor se suministra por el lado de la parte móvil (MP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte fija (FP).

Etapas d2)

- 5 A continuación, el molde (M) se cerró completamente moviendo más la parte móvil (MP) del molde (M).

Etapas d3) (Vaporización cruzada)

Después de cerrar completamente el molde (M), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizaron, en el que el vapor se suministra en el lado de la parte fija (FP) del molde (M).

Etapas d4) (Vaporización en autoclave)

- 10 Después de la vaporización cruzada, las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizaron de nuevo, en la que el vapor se suministra simultáneamente en el lado de la parte fija (FP) y en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M).

Ejemplos comparativos C1, C2 y C3

Como referencia, también se produjeron artículos de espuma de partículas (PF) pura mediante un procedimiento que comprende las etapas e2), c), d1), d2), d3) y d4), lo que significa que no se insertó ningún cuerpo poroso estructurado (PB) en el molde (M).

15

En la tabla 2, se indican la composición de los diferentes artículos (material compuesto), el espesor de la grieta (C), la presión de vapor de la grieta, el periodo de tiempo de vaporización de la grieta, la presión de vapor cruzado, el periodo de tiempo de vapor cruzado, la presión de vapor del autoclave y el periodo de tiempo de vapor del autoclave.

Tabla 2

Ejemplo	E1 / E4 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	E2 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	E3 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	E5 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	C1 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C2 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C3 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C4 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C5 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)
Espesor de la grieta (C) [mm]	15	20	10	20	15	22	24	10	5
Presión de vapor en la grieta [bar]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Tiempo de vaporización de la grieta [s]	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Presión de vapor transversal [bar]	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Periodo de tiempo de vaporización	30	30	30	30	30	30	30	30	30

ión cruzada [s]									
Presión de vapor del autoclave (parte fija/parte móvil) [bar]	1,3/1,8	1,3/1,8	1,3/1,8	1,3/1,8	1,3/1,8	1,3/1,8	1,3/1,8	1,3/1,8	1,3/1,8
Periodo de tiempo de vaporización en autoclave [s].	10	10	10	10	10	10	10	10	10

(continuación)

Ejemplo	E1 / E4 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	E2 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	E3 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	E5 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica PU expandida)	C1 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C2 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C3 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C4 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)	C5 (perlas de espuma de PU termoplástica expandida)
Periodo de tiempo de enfriamiento (parte fija/parte móvil) [s]	120/120	120/120	120/120	120/120	120/120	120/120	120/120	120/120	120/120

El agua de refrigeración tiene una temperatura de 17 a 23 °C.

5 Caracterización de los artículos (material compuesto)

Antes de la prueba, los artículos (material compuesto) se almacenaron durante al menos 16 horas en condiciones climáticas estandarizadas (23±2 °C y 50±5 % de humedad). Las pruebas también se realizaron en condiciones climáticas normalizadas.

Densidad y distribución de la densidad Δ :

- 10 Se aserraron seis probetas con la dimensión 50x50 mm del artículo (material compuesto) con una sierra de cinta. Las probetas se tomaron en las posiciones indicadas en la figura 1. El artículo (material compuesto) se muestra desde el punto de vista en que se encontraría todavía dentro de la parte fija (FP) del molde (M).

- 15 Para cada probeta, se calculó la densidad determinando su masa (escala de precisión; exactitud: $\pm 0,001$ g) y dimensiones (longitud, espesor y anchura, calibre; precisión: $\pm 0,01$ mm, presión de contacto 100 Pa, el valor se midió una sola vez en el centro de la probeta). La distribución de la densidad Δ de todas las probetas se calculó utilizando la desviación típica σ y la media $\bar{x}$ (ecuaciones 1-3).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n - 1)} \quad (2)$$

$$\Delta = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (3)$$

donde n es el número de probetas (n=6) y x es la densidad calculada de la probeta individual.

5 Dureza a la compresión:

Para la determinación del comportamiento a la compresión de los artículos (material compuesto), se tomaron de las probetas con las dimensiones 50x50 mm x espesor original de la placa (en general 20 mm, pero el espesor puede variar ligeramente debido a la contracción, no se elimina la piel) mediante una sierra de cinta. Las probetas se tomaron de las mismas posiciones presentadas en la figura 1.

- 10 Para cada probeta, la masa (escala de precisión; exactitud: $\pm 0,001$ g), así como la longitud y la anchura (calibrador; precisión: $\pm 0,01$ mm, presión de contacto 100 Pa, el valor se midió una sola vez en el centro de la probeta).

- 15 A continuación, se midió el comportamiento a la compresión con un transductor de fuerza de 50 kN (clase 1 según DIN EN ISO 7500-1:2018-06), un codificador de recorrido de cruceta (clase 1 según DIN EN ISO 9513:2013) y dos placas de presión paralelas (diámetro 2000 mm, fuerza máxima admisible 250 kN, presión superficial máxima admisible 300 N/mm²) sin orificios. Para determinar la densidad de la probeta, se introdujeron la masa, la longitud y la anchura medidas en las especificaciones de ensayo del software de la máquina de ensayo de la empresa Zwick. El espesor de la probeta se determinó con la máquina de ensayo universal mediante el sistema de medición de recorrido transversal (precisión: $\pm 0,25$ mm).

- 20 La medición propiamente dicha se llevó a cabo con una velocidad de ensayo de 50 mm/min y una fuerza previa de 1 N. La fuerza en kPa se registró a un intervalo de 10, 25, 50 y 75 %. Para la evaluación se utilizaron los valores del 1er ciclo. Para evaluar la dureza de compresión al 75 %, la muestra debe comprimirse al 76 %.

Los resultados de la prueba se resumen en la tabla 3.

Prueba de impacto hidráulico (HIT):

- 25 El comportamiento a la compresión en condiciones dinámicas se midió a partir de los artículos enteros (material compuesto) (dimensión 200x200 mm x espesor original de la placa (en general 20 mm, pero el espesor puede variar ligeramente debido a la contracción, la piel no se elimina) mediante el procedimiento HIT según Brückner et al., Polyurethane-foam midsoles in running shoes - Impact energy and damping, Procedia engineering, 2 for short-term testing (100 load cycles).

- 30 La medición se llevó a cabo utilizando una máquina de ensayo de tracción-compresión servohidráulica. El dispositivo de ensayo consiste en un punzón coronado, que se alinea en un ángulo de 90° con respecto a la base fija del artículo (material compuesto) que se va a ensayar. El espectro de carga se obtiene a partir de las mediciones de la fuerza de reacción del suelo que se producen durante la marcha. El análisis de la curva resultante muestra que la zona posterior del pie de un corredor se carga con aproximadamente el doble del peso corporal al golpear el suelo a una velocidad de carrera de $3,5 \pm 0,1$ m/s. En función de estos resultados, se traza una curva fuerza-tiempo en la máquina de ensayos. Esto refleja el primer pico de fuerza (contacto con el suelo del pie trasero) de las cargas biomecánicas que se producen para un corredor promedio. Las pruebas mecánicas de calzado para correr se basan en una mayor fiabilidad y un gasto de tiempo significativamente menor en comparación con las pruebas realizadas con personas. El objetivo de este ensayo mecánico se limita a la reproducción realista del componente de fuerza vertical durante el contacto del pie trasero con el suelo.

- 40 La prueba a corto plazo se realiza sobre 100 ciclos de carga. El resultado es la curva de fuerza y deformación del ciclo 100 (registrado a una frecuencia de 100 Hz) y se muestra en la figura 3. En el caso de las zapatillas de correr, son cuatro los parámetros que interesan en la evaluación, que se describen a continuación y se muestran en la figura 2:

- Rigidez I: representa un parámetro de la dureza percibida de una zapatilla de correr cuando está parada. Se determina para zapatillas de correr entre 200-400 N - sobre la base de 0,5 veces la masa de un corredor medio de 75 kg.
- Rigidez II: es un parámetro de la dureza percibida de la zapatilla de correr en la fase de aterrizaje de una pisada. Se determina para zapatillas de correr entre 1.000-1.500 N.

- Pérdida de energía: proporción de la energía introducida que es absorbida por el material y disipada en forma de calor. La pérdida de energía se calcula a partir de la diferencia de las áreas bajo la curva fuerza-deformación de las fases de carga y descarga (curva de histéresis).

- Deformación máx: profundidad máxima de penetración del punzón

5 Aunque el procedimiento se desarrolló específicamente para zapatillas de correr, también puede utilizarse para la caracterización inicial de nuevos materiales basados en placas de prueba tales como los artículos (material compuesto). Para las aplicaciones de calzado en general, todos los parámetros específicos de las zapatillas de correr son de interés. Pero también para otras aplicaciones en las que el material se utiliza como elemento amortiguador o desacoplador de vibraciones, la prueba es especialmente interesante para investigar la pérdida de energía.

10 Los resultados de la prueba se resumen en la tabla 4.

Tabla 3

Ejemplo	E1 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	E2 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	E3 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	C1 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	C2 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	C3 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)
Densidad (Posición 1) [g/l]	330	330	-	324	-	-
Densidad (Posición 2) [g/l]	334	350	-	322	-	-
Densidad (Posición 3) [g/l]	335	373	-	330	-	-
Densidad (Posición 4) [g/l]	340	329	-	331	-	-
Densidad (Posición 5) [g/l]	331	409	-	332	-	-
Densidad (Posición 6) [g/l]	329	361	-	320	-	-
Distribución de la densidad [%]	1,2	8,4	-	16	-	-
Dureza a la compresión	492	462	-	-	-	-
al 50 % de compresión (posición 1) [kPa].						

ES 3 016 136 T3

Dureza a la compresión al 50 % (Posición 2) [kPa].	507	539	-	-	-	-
Dureza a la compresión al 50 % (Posición 3) [kPa].	513	672	-	-	-	-

(continuación)

Ejemplo	E1 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	E2 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	E3 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	C1 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	C2 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	C3 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)
Dureza a la compresión al 50 % (Posición 4) [kPa].	534	771	-	-	-	-
Dureza a la compresión al 50 % (Posición 5) [kPa].	508	948	-	-	-	-
Dureza a la compresión al 50 % (Posición 6) [kPa].	495	621	-	-	-	-
Dureza a la compresión al 75% (Posición 1) [kPa].	6021	5073	-	-	-	-
Dureza a la compresión al 75% (Posición 2) [kPa].	6399	6976	-	-	-	-
Dureza a la compresión al 75%	6536	9938	-	-	-	-

ES 3 016 136 T3

(Posición 3) [kPa].						
Dureza a la compresión al 75% (Posición 4) [kPa].	6996	12268	-	-	-	-
Dureza a la compresión al 75% (Posición 5) [kPa].	6353	14584	-	-	-	-

(continuación)

Ejemplo	E1 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	E2 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	E3 (Lat 2 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	C1 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	C2 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	C3 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)
Dureza a la compresión al 75% (Posición 6) [kPa].	6047	8775	-	-	-	-

- 5 Como puede observarse en la tabla 3, utilizando una estructura reticular con un gradiente de diámetro se puede conseguir un gradiente de rigidez. De este modo, la dureza a compresión al 50 % de la probeta más rígida puede ser un 105 % superior al valor de la probeta más blanda ensayada para una placa, siendo la densidad de la probeta más rígida sólo un 24 % superior a la de la más blanda. Para una compresión del 75 %, el efecto es aún mayor, ya que la mayor dureza de compresión aumenta un 187 % en comparación con la menor.

Tabla 4

Ejemplo	E4 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	E5 (Lat 1 + perlas de espuma termoplástica expandida PU)	C4 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	C5 (Perlas de espuma termoplástica expandida de PU)	Lat 1
Densidad [g/l]	319	350	306	317	50
Rigidez 1 [kN/mm]	0,09	0,10	0,08	0,07	0,17
Rigidez 2 [kN/mm]	0,36	0,39	0,29	0,29	1,87
Pérdida de energía [J]	0,8	0,9	1,0	1,0	1,2
Amortiguación [%]	17,4	19,0	16,4	16,1	48,0

5 En esta medición, el inserto puro muestra el comportamiento de una espuma muy flexible, es decir, el material muestra una alta compresión incluso a fuerzas bajas y a una compresión aún mayor un aumento repentino de la rigidez. De este modo, la estructura reticular (Lat 1) ya muestra una "rigidez I" elevada y una "rigidez II" mucho mayor en comparación con el E-TPU (C4 y C5). Sin embargo, la combinación de E-TPU y estructura reticular muestra una curva de deflexión de la fuerza similar a la del E-TPU puro, por lo que la "rigidez I" apenas cambia en comparación con el E-TPU, es decir, se tendría la misma sensación al calzarse. Sin embargo, se puede conseguir una mayor "rigidez II" con la misma densidad. Las suelas de E-TPU demasiado blandas (rigidez II) son percibidas por muchos como inestables al caminar. Así se consigue una mayor estabilidad sin que la zapatilla sea más pesada. Además, la pérdida de energía y la amortiguación casi no cambian con la inserción de la rejilla, aunque ésta por sí sola tiene valores de amortiguación muy elevados, por ejemplo.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas a) a d)

a) proporcionar el cuerpo poroso estructurado (PB),

5 b) insertar el cuerpo poroso estructurado (PB) proporcionado en la etapa a) en un molde (M),

c) llenado del molde (M) con perlas de espuma expandida (EFB) de modo que las perlas de espuma expandida (EFB) estén en contacto entre sí y el cuerpo poroso estructurado (PB) esté al menos parcialmente en contacto con las perlas de espuma expandida (EFB), y

10 d) soldar térmicamente las perlas de espuma expandida (EFB), en el que se construye la espuma de partículas (PF) y se obtiene el artículo de material compuesto,

caracterizado porque las perlas de espuma expandida (EFB) comprenden un elastómero termoplástico (TPE).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el cuerpo poroso estructurado (PB)

15 i) comprende al menos un polímero termoplástico o termoestable (TP) seleccionado del grupo que consiste en copolímeros vinilo-aromáticos modificados por impacto, elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliolefinas (PO), copoliésteres alifático-aromáticos, policarbonatos, poliuretanos termoplásticos (TPU), poliamidas (PA), polisulfuros de fenileno (PPS), poliarilcetonas (PAEK), polisulfonas y poliimidas (PI), preferentemente de elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliuretanos termoplásticos (TPU) y poliamidas, y en particular preferentemente de poliuretanos termoplásticos (TPU), y/o

20 ii) comprende una red tridimensional de puntos nodales y un volumen vacío, en la que los puntos nodales están unidos entre sí por puntales y el volumen hueco está presente entre los puntales, y/o

iii) se produce mediante un procedimiento de impresión tridimensional (3D), y/o

iv) es una estructura reticular o una superficie mínima triplemente periódica (TPMS), preferentemente una estructura reticular, y/o

25 v) encaja exactamente en el molde (M), preferentemente en una parte fija (FP) o en una parte móvil (MP) del molde (M), o llena sólo una parte del molde (M), preferentemente la parte fija (FP) o la parte móvil (MP) del molde.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que las perlas de espuma expandida (EFB)

i) comprenden un poliuretano termoplástico, y/o

ii) tienen un diámetro promedio de 0,2 a 20 mm, preferentemente de 0,5 a 15 mm y en particular de 1 a 12 mm, y/o

30 iii) tienen un punto de fusión $T_{M(EFB)} \leq 300$ °C, preferentemente ≤ 250 °C y en particular ≤ 220 °C.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el procedimiento de impresión 3D es un procedimiento de sinterización, preferentemente un procedimiento de sinterización selectiva por láser (SLS) o un procedimiento de fusión por chorro múltiple (MJF).

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el procedimiento de sinterización comprende las siguientes etapas i) y ii)

40 i) proporcionar una capa de un polvo sinterizado (SP), que comprenda preferentemente al menos un polímero termoplástico o termoestable (TP) seleccionado del grupo que consiste en copolímeros vinilo-aromáticos modificados por impacto, elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliolefinas (PO), copoliésteres alifático-aromáticos, policarbonatos, poliuretanos termoplásticos (TPU), poliamidas (PA), sulfuros de polifenileno (PPS), poliarilcetonas (PAEK), polisulfonas y poliimidas (PI), más preferentemente de elastómeros termoplásticos a base de estireno (S-TPE), poliuretanos termoplásticos (TPU) y poliamidas, y en particular preferentemente de poliuretanos termoplásticos (TPU), y

ii) sinterización de la capa de polvo sinterizado (SP) proporcionada en la etapa i).

45 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las perlas de espuma expandida (EFB) se sueldan térmicamente por vapor, microondas, variotherm o radiofrecuencia, preferentemente por vapor.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el molde (M) comprende una parte fija (FP) y una parte móvil (MP), y, en la etapa b), el cuerpo poroso estructurado (PB) se inserta en la parte fija (FP) o en la parte móvil (MP) del molde (M).

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la soldadura térmica en la etapa d) se lleva a cabo vaporizando las perlas de espuma expandida (EFB) a una primera temperatura T_1 que está por encima de la temperatura de reblandecimiento T_s de las perlas de espuma expandida (EFB).

5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la primera temperatura T_1 en la etapa d) está en el intervalo desde 90 a 200 °C, preferentemente en el intervalo desde 100 a 170 °C, más preferentemente en el intervalo desde 110 a 140 °C.

10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que, entre la etapa por y la etapa c), se lleva a cabo una etapa e2), en el que el molde (M) se cierra parcialmente moviendo la parte móvil (MP) del molde (M) de manera que se construya una grieta (C) entre la parte fija (FP) y la parte móvil (MP), en el que el espesor de la grieta (C) está preferentemente en el intervalo de 5 a 24 mm.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB) según la etapa d) comprende las siguientes etapas d1) a d4)

d1) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB) a través de la grieta (C), en la que

15 el vapor se suministra por el lado de la parte móvil (MP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte fija (FP), o

el vapor se suministra por el lado de la parte fija (FP) del molde (M) y sale del molde (M) por el lado de la parte móvil (MP), o

20 el vapor se suministra posteriormente por el lado de la parte móvil (MP) y por el lado de la parte fija (FP) y sale del molde (M) posteriormente por el lado de la parte fija (FP) y por el lado de la parte móvil (MP), respectivamente,

d2) cerrar completamente el molde (M) moviendo aún más la parte móvil (MP) del molde (M),

d3) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), o

25 vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M), o

vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra posteriormente en el lado de la parte móvil (MP) y en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), y

d4) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra simultáneamente en el lado de la parte fija (FP) y en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M).

30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que

i) en la etapa d1), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan con una presión de vapor en el intervalo desde 0,7 a 2,0 bar, preferentemente en el intervalo desde 1,2 a 1,8 bar, en el lado de la parte fija (FP) y/o en el lado de la parte móvil (MP), y/o

35 ii) en la etapa d1), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan durante un período de tiempo en el intervalo desde 3 a 30 s, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo desde 10 a 20 s, y/o

iii) en la etapa d3), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan con una presión de vapor en el intervalo desde 1,1 a 3,5 bar, preferentemente en el intervalo desde 1,1 a 1,5 bar en el lado de la parte fija (FP), y/o

iv) en la etapa d3), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan con una presión de vapor en el intervalo desde 1,1 a 3,5 bar, preferentemente en el intervalo desde 1,5 a 3,0 bar en el lado de la parte móvil (MP), y/o

40 v) en la etapa d3), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan durante un período de tiempo en el intervalo desde 3 a 60 s, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo desde 5 a 40 s, y/o

vi) en la etapa d4), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan con una presión absoluta de vapor en el intervalo desde 1,3 a 3,5 bar, preferentemente en el intervalo desde 1,7 a 3,0 bar, y/o

45 vii) en la etapa d4), las perlas de espuma expandida (EFB) se vaporizan durante un período de tiempo en el intervalo desde 3 a 80 s, preferentemente durante un período de tiempo en el intervalo desde 10 a 60 s.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que, entre la etapa b) y la etapa c), se lleva a cabo una etapa e1), en el que el molde (M) se cierra completamente moviendo la parte móvil (MP) del molde (M), en el que la vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB) según la etapa d) comprende las siguientes etapas d3) y d4)

d3) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), o

vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M), o

5 vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra posteriormente en el lado de la parte móvil (MP) y en el lado de la parte fija (FP) del molde (M), y

d4) vaporización de las perlas de espuma expandida (EFB), en la que el vapor se suministra simultáneamente en el lado de la parte fija (FP) y en el lado de la parte móvil (MP) del molde (M).

10 14. El uso de un artículo de material compuesto obtenido por un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en la industria del calzado, en el sector del deporte y el ocio, en la construcción de vehículos, en el sector médico, en la ingeniería mecánica y en el sector de la logística.

15. Un artículo de material compuesto que comprende un cuerpo poroso estructurado (PB) y una espuma de partículas (PF), en el que el cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) comprenden cada uno el mismo polímero (P), en el que la espuma de partículas (PF) comprende un elastómero termoplástico (TPE).

15 16. Artículo de material compuesto según la reivindicación 15, en el que cada uno del cuerpo poroso estructurado (PB) y la espuma de partículas (PF) consiste en el mismo polímero (P).

Figura 1

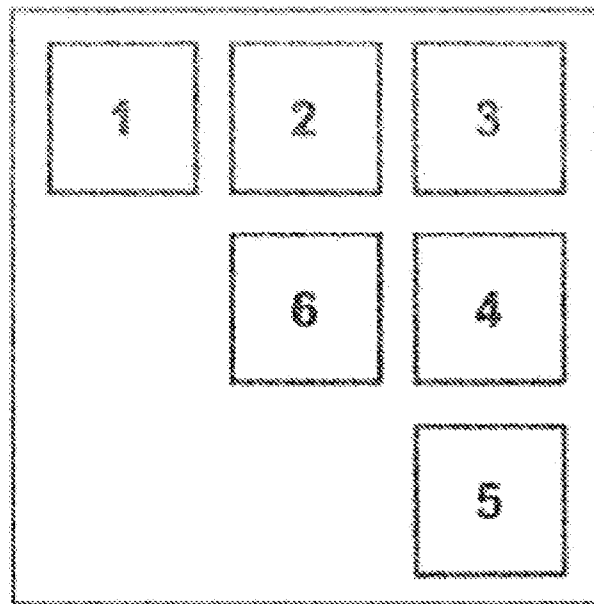


Figura 2

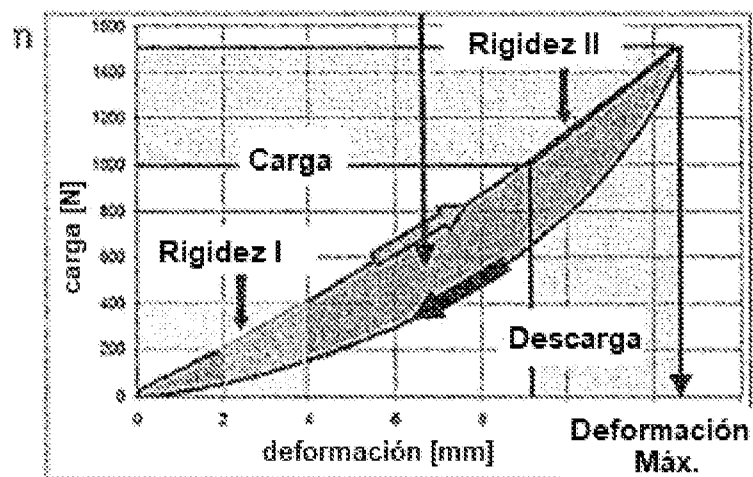


Figura 3

