

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 100**

51 Int. Cl.:

C08J 9/236 (2006.01)

C08J 9/228 (2006.01)

C08J 9/22 (2006.01)

C08L 75/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2017 PCT/CN2017/074658**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2018 WO18129791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2017 E 17891752 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022 EP 3569647**

54 Título: **Método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado**

30 Prioridad:

16.01.2017 CN 201710028890

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

01.02.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, GUANGFU;
SONG, HONGWEI;
YANG, CHONGCHONG;
REN, GUANGLEI y
WANG, RENHONG**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 933 100 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

Método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico y en particular a un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado. La presente invención pertenece al campo de los materiales de peso ligero.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Un material polimérico espumado tiene una matriz de polímero dentro de la cual se genera un gran número de estructuras celulares física o químicamente. Puesto que las estructuras celulares únicas del material espumado ofrecen una serie de propiedades excelentes, tal como baja densidad, aislamiento térmico, aislamiento acústico, alta resistencia específica y capacidad de amortiguación, puede usarse ampliamente en los campos de la industria del envasado, la industria, la agricultura, la industria del transporte, la industria militar, la industria aeroespacial, productos de uso diario, etc.. Los materiales espumados usados comúnmente incluyen plásticos espumados flexibles y rígidos a base de poliuretano (PU), plásticos espumados a base de poliestireno (PS), plásticos espumados a base de polietileno (PE), plásticos espumados a base de polipropileno (PP), etileno-acetato de vinilo (EVA) espumado, etc.. El isocianato tiende a permanecer en los plásticos espumados a base de poliuretano durante el proceso de espumación, lo que es nocivo para el cuerpo humano; y el material espumado no puede reciclarse. Los productos de plástico espumado a base de poliestireno son difíciles de degradar y son propensos a incurrir en el problema de la "contaminación blanca". La Organización de las UN para el Medioambiente ha decidido parar de usar productos de plástico espumados a base de PS. Los plásticos espumados a base de polietileno tienen mala resistencia a la temperatura y no son adecuados para aplicaciones a alta temperatura. EVA espumado se procesa mediante un proceso de espumación en molde, y hay equipos bien establecidos para este proceso. Sin embargo, el uso a largo plazo de EVA espumado puede dar como resultado una pérdida de elasticidad grave, y el proceso de preparación no es respetuosos con el medioambiente.

30

Los materiales de elastómero de poliuretano termoplástico (TPU) tienen un amplio intervalo de dureza, excelente resistencia al desgaste, resistencia mecánica, resistencia al agua, resistencia a aceites, resistencia a productos químicos y resistencia a hongos, son respetuosos con el medioambiente y pueden reciclarse. Las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido tienen excelente resiliencia, diversidad de forma y baja densidad además de excelentes propiedades de la matriz de poliuretano termoplástico y pueden usarse por un intervalo de temperatura amplio. Basándose en las ventajas anteriores, los materiales espumados de TPU tienen un amplio prospecto de aplicación en muchos campos industriales (por ejemplo, la industria automovilística y materiales de envasado) y el campo de los productos de uso diario (por ejemplo, materiales para zapatos, almohadas y colchones).

40

El documento CN103371564A divulga un método para producir artículos de entresuela y suela usando un material de partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido (E-TPU). Los artículos se procesan en un aparato de moldeo con vapor de agua, en el que las partículas de poliuretano termoplástico expandido se sinterizan y se moldean mediante vapor de agua en un molde diseñado de manera especial. Sin embargo, un equipamiento de producción de este tipo está asociado con un proceso complicado, un alto coste de equipamiento, un diseño de molde complicado y un bajo rendimiento, limitación drástica de la promoción y aplicación de este material. Por tanto, el desarrollo de un material de elastómero de poliuretano termoplástico espumado adecuado para un equipamiento de espumación en molde para fines generales y un método para preparar el mismo se ha convertido en un objetivo ara muchas empresas e instituciones de investigación.

50

El documento WO2016/131671A1 divulga un método para producir partículas de poliuretano termoplástico espumado y divulga en la sección de ejemplos que las partículas de espuma de TPU de los ejemplos 1-15 se moldearon usando el aglutinante de PU Elastan C8008 y se presaron durante 30 minutos a 80 °C.

El documento CN104098786B divulga un método para preparar microesferas espumadas de ETPU, incluyendo la preparación de microgránulos espumados, la preparación de microesferas espumadas de ETPU, la unión de las microesferas espumadas y el moldeo.

60 OBJETO DE LA INVENCION

En vista de las deficiencias de los métodos existentes para procesar y moldear poliuretano termoplástico espumado, la presente invención proporciona un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado.

65 La solución técnica de la presente invención para resolver los problemas técnicos anteriores es tal como sigue:

Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado, caracterizado por que comprende las etapas de:

- 1) aplicar por revestimiento un aglutinante: aplicar por revestimiento el aglutinante sobre las superficies de partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido;
- 2) curar y moldear: añadir el producto obtenido de la etapa 1) a un molde y entonces colocarlo en una máquina de vulcanización para curar y moldear; y
- 3) enfriar y endurecer: enfriar el molde después del moldeo en la etapa 2) para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado,

en donde el proceso de la aplicación por revestimiento del aglutinante sobre las superficies de partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido en la etapa 1) es uno de revestimiento por pulverización, y mezclado en seco. Los materiales pueden mezclarse mecánicamente usando una mezcladora simple tal como una mezcladora de tambor o una mezcladora de alta velocidad o pueden mezclarse manualmente en un recipiente de plástico, para obtener partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido con el aglutinante aplicado por revestimiento sobre las superficies.

El método de la presente invención emplea un proceso y equipamiento de espumación en molde bien establecidos universales. Mediante el ajuste de la relación de mezclado del aglutinante con respecto a las partículas de poliuretano termoplástico expandido y la temperatura de curado, las partículas de poliuretano termoplástico expandido se unen entre sí mediante el efecto de curado del aglutinante, mientras que se conserva la elasticidad excelente de las partículas de poliuretano termoplástico expandido. Por tanto, el artículo preparado tiene rendimientos tal como excelente resiliencia, resistencia a la flexión, deformación por compresión, etc., superando de ese modo las deficiencias del proceso del moldeo por vapor de agua, tal como enlace inestable entre las partículas de poliuretano termoplástico expandido debido al calentamiento desigual por vapor de agua.

Los efectos beneficiosos de la presente invención son tal como sigue:

- 1) Mediante la aplicación previa por revestimiento del aglutinante sobre las superficies de partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido, el peso del aglutinante puede reducirse y las propiedades de las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido pueden usarse hasta el máximo grado.
- 2) Mediante el control de la temperatura de curado, las partículas de poliuretano termoplástico expandido pueden moldearse con el aglutinante, de modo que es innecesario soldar las partículas de poliuretano termoplástico expandido a través de un medio de vapor de agua de alta presión, alta temperatura, evitando de ese modo la inversión para el equipamiento de moldeo por vapor de agua altamente costoso y el desarrollo de moldes y equipos correspondientes, y eliminando la necesidad de la reinversión y actualización de los equipos. El presente método implica un proceso de producción simple y maduro, tiene un bajo coste de producción, puede controlarse fácilmente y da como resultado una alta tasa de productos acabados.
- 3) El producto preparado por el método de la presente invención tiene excelente elasticidad, resistencia a la tracción y resistencia a la flexión y por lo tanto es muy superior al producto de poliuretano termoplástico espumado preparado por el actual proceso de moldeo por vapor de agua.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los principios y las características de la presente invención se describen a continuación en relación con los ejemplos, que únicamente pretenden ilustrar la presente invención y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1:

Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado se realizó mediante las siguientes etapas:

(1) 1 parte en peso de un polvo de poliuretano termoplástico (Mirathane[®] H306) se aplicó por revestimiento sobre las superficies de 1 parte en peso de partículas de poliuretano termoplástico expandido mediante adsorción electrostática, en donde el polvo de poliuretano termoplástico tenía un punto de fusión de 80-100 °C y un tamaño de partícula de 30 mallas; y las partículas de poliuretano termoplástico expandido tenían una densidad de 0,6 g/cm³, un aspecto blanco, y una forma elíptica.

(2) 100 g de las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido anteriores con el aglutinante aplicado por revestimiento sobre las superficies se pesaron y se introdujeron en un molde de producto.

(3) El molde de producto de la etapa (2) se colocó en una máquina de vulcanización plana para moldear, curar y moldear, en donde la temperatura de vulcanización de la máquina de vulcanización plana era de 100 °C, la presión de vulcanización era de 0,01 Mpa y el tiempo de vulcanización era de 2 min.

(4) El molde de producto de la etapa (3) se enfrió con agua de refrigeración a una temperatura de 10 °C durante 1 min, para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado final.

Ejemplo 2:

5 Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado se realizó mediante las siguientes etapas:

10 (1) 1 parte en peso de un adhesivo de acrilato (TA-868) se aplicó por revestimiento sobre las superficies de 10.000 partes en peso de partículas de poliuretano termoplástico expandido mediante un proceso de revestimiento por pulverización, en donde el contenido en sólidos del acrilato en la solución de adhesivo de acrilato era del 5 %; y las partículas de poliuretano termoplástico expandido tenían una densidad de 0,25 g/cm³, un aspecto amarillo fluorescente y una forma cilíndrica.

15 (2) 100 g de las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido anteriores con el aglutinante aplicado por revestimiento sobre las superficies se pesaron y se introdujeron en un molde de producto.

20 (3) El molde de producto de la etapa (2) se colocó en una máquina de vulcanización plana para moldear, curar y moldear, en donde la temperatura de vulcanización de la máquina de vulcanización plana era de 200 °C, la presión de vulcanización era de 1 Mpa y el tiempo de vulcanización era de 30 min.

(4) El molde de producto de la etapa (3) se enfrió con agua de refrigeración a una temperatura de 40 °C durante 20 min, para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado final.

25 Ejemplo 3:

Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado se realizó mediante las siguientes etapas:

30 (1) 1 parte en peso de un adhesivo de resina epoxi (Araldite® 2011) se aplicó por revestimiento sobre las superficies de 500 partes en peso de partículas de poliuretano termoplástico expandido mediante un proceso de mezclado en seco, en donde el adhesivo de resina epoxi usado tenía un contenido en sólidos eficaz del 100 % y un tamaño de partícula de 5.000 mallas; y las partículas de poliuretano termoplástico expandido tenían una densidad de 0,3 g/cm³, un aspecto azul zafiro y una forma cilíndrica.

35 (2) 100 g de las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido anteriores con el aglutinante aplicado por revestimiento sobre las superficies se pesaron y se introdujeron en un molde de producto.

40 (3) El molde de producto de la etapa (2) se colocó en una máquina de vulcanización plana para moldear, curar y moldear, en donde la temperatura de vulcanización de la máquina de vulcanización plana era de 150 °C, la presión de vulcanización era de 0,5 Mpa y el tiempo de vulcanización era de 10 min.

45 (4) El molde de producto de la etapa (3) se enfrió con agua de refrigeración a una temperatura de 20 °C durante 5 min, para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado final.

Ejemplo 4:

50 Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado se realizó mediante las siguientes etapas:

55 (1) 1 parte en peso de un adhesivo de poliuretano de un solo componente (WANNATE®6091) se aplicó por revestimiento sobre las superficies de 100 partes en peso de partículas de poliuretano termoplástico expandido mediante un proceso de revestimiento por pulverización, en donde el líquido de adhesivo de poliuretano de un solo componente usado tenía un contenido en sólidos eficaz del 80 %; y las partículas de poliuretano termoplástico espumado tenían una densidad de 0,05 g/cm³, un aspecto amarillo fluorescente y una forma cilíndrica.

60 (2) 100 g de las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido anteriores con el aglutinante aplicado por revestimiento sobre las superficies se pesaron y se introdujeron en un molde de producto.

(3) El molde de producto de la etapa (2) se colocó en una máquina de vulcanización plana para moldear, curar y moldear, en donde la temperatura de vulcanización de la máquina de vulcanización plana era de 60 °C, la presión de vulcanización era de 1 Mpa y el tiempo de vulcanización era de 5 min.

65 (4) El molde de producto de la etapa (3) se enfrió con agua de refrigeración a una temperatura de 30 °C durante 5 min, para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado final.

Ejemplo 5:

Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado se realizó mediante las siguientes etapas:

(1) 1 parte en peso de un adhesivo de poliuretano de dos componentes (Loctite® 8103) se aplicó por revestimiento sobre las superficies de 800 partes en peso de partículas de poliuretano termoplástico expandido mediante un proceso de revestimiento por pulverización, en donde el líquido de adhesivo de poliuretano de dos componentes tenía un contenido en sólidos eficaz del 50 %; y las partículas de poliuretano termoplástico espumado tenían una densidad de 0,15 g/cm³, un aspecto rosado y una forma redonda.

(2) 100 g de las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido anteriores con el aglutinante aplicado por revestimiento sobre las superficies se pesaron y se introdujeron en un molde de producto.

(3) El molde de producto de la etapa (2) se colocó en una máquina de vulcanización plana para moldear, curar y moldear, en donde la temperatura de vulcanización de la máquina de vulcanización plana era de 70 °C, la presión de vulcanización era de 0,8 Mpa y el tiempo de vulcanización era de 10 min.

(4) El molde de producto de la etapa (3) se enfrió con agua de refrigeración a una temperatura de 25 °C durante 10 min, para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado final.

Ejemplo 6

Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado se realizó mediante las siguientes etapas:

(1) 1 parte en peso de un poliuretano acuoso (BASONAT® PLR8878) se aplicó por revestimiento sobre las superficies de 1.000 partes en peso de partículas de poliuretano termoplástico expandido mediante un proceso de revestimiento por pulverización, en donde la emulsión de poliuretano acuoso tenía un contenido en sólidos eficaz del 20 %; y las partículas de poliuretano termoplástico espumado tenían una densidad de 0,25 g/cm³, un aspecto rosado y una forma redonda.

(2) 100 g de las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido anteriores con el aglutinante aplicado por revestimiento sobre las superficies se pesaron y se introdujeron en un molde de producto.

(3) El molde de producto de la etapa (2) se colocó en una máquina de vulcanización plana para moldear, curar y moldear, en donde la temperatura de vulcanización de la máquina de vulcanización plana era de 70 °C, la presión de vulcanización era de 0,8 Mpa y el tiempo de vulcanización era de 10 min.

(4) El molde de producto de la etapa (3) se enfrió con agua de refrigeración a una temperatura de 25 °C durante 10 min, para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado final.

Con el fin de verificar los rendimientos de los productos de elastómero de poliuretano termoplástico espumado obtenidos mediante la presente invención, los productos obtenidos en los ejemplos 1-6 y los artículos moldeados por vapor de agua se sometieron a ensayo tal como sigue. Los resultados específicos y los datos del ensayo se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Datos del ensayo de rendimiento de los productos obtenidos en los ejemplos 1-6 y los artículos moldeados por vapor de agua

	Resistencia a la tracción (Kg/cm ²)	Rebote de la bola (%)	Resistencia a la flexión (mm/kC)	Deformación por compresión (%)
Ejemplo 1	1,6	60	0,5	30
Ejemplo 2	2,0	60	0,4	25
Ejemplo 3	1,8	63	0,7	27
Ejemplo 4	2,0	60	0,4	25
Ejemplo 5	1,8	62	0,6	28
Ejemplo 6	1,8	62	0,6	28
Artículos moldeados por vapor de agua	0,9	58	1,5	45

Nota: el estándar de ensayo para la resistencia a la tracción era la norma ISO179: 2008; el estándar de ensayo para el rebote de la bola era la norma ISO830: 2007; el estándar de ensayo para la resistencia a la flexión era la norma ASTM D1052 (100.000 veces); y el estándar de ensayo para la deformación por compresión era la norma SATRA TM64.

Puede observarse a partir de los datos en la tabla 1 que los productos preparados mediante la presente invención son superiores a los productos disponibles comercialmente del mismo tipo en términos de resistencia a la tracción, rebote de la bola, resistencia a la flexión y deformación por compresión.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado, que comprende las etapas de:

- 5
- 1) aplicar por revestimiento un aglutinante: aplicar por revestimiento el aglutinante sobre las superficies de partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido;
 - 2) curar y moldear: añadir el producto obtenido de la etapa 1) a un molde y entonces colocarlo en una máquina de vulcanización para curar y moldear; y
 - 10 3) enfriar y endurecer: enfriar el molde después del moldeo en la etapa 2) para obtener el producto de elastómero de poliuretano termoplástico espumado,

en donde el proceso de la aplicación por revestimiento del aglutinante sobre las superficies de partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido en la etapa 1) es uno de revestimiento por pulverización y mezclado en seco.

15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aglutinante en la etapa 1) es una resina de fusión en caliente que tiene un punto de fusión de 40-200 °C, en forma de polvo o líquido.

20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el aglutinante en la etapa 1) es uno de un elastómero de poliuretano termoplástico, un acrilato, una resina epoxi, un poliuretano de un solo componente, un poliuretano de dos componentes y un poliuretano acuoso.

25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la resina de fusión en caliente en forma de polvo tiene un tamaño de partícula de 30-5.000 mallas, y la resina de fusión en caliente en forma de líquido tiene un contenido en sólidos eficaz del 5-100 % en peso.

30 5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la resina de fusión en caliente en forma de polvo tiene un tamaño de partícula de 50-3.000 mallas, y la resina de fusión en caliente en forma de líquido tiene un contenido en sólidos eficaz del 10-80 % en peso.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido en la etapa 1) tienen una densidad de 0,001-0,6 g/cm³, tal como se mide por el ensayo ASTM-D792.

35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido en la etapa 1) tienen una densidad de 0,05-0,3 g/cm³, tal como se mide por el ensayo ASTM-D792.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación en masa ratio del aglutinante con respecto a las partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido en la etapa 1) es de 1:1 a 1:10,000.

40 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el proceso de la aplicación por revestimiento del aglutinante sobre las superficies de partículas de elastómero de poliuretano termoplástico expandido en la etapa 1) es mezclado en seco.

45 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde en la etapa 2), la temperatura de vulcanización de la máquina de vulcanización es de 40-200 °C, la presión de vulcanización es de 0.01-1 MPa y el tiempo de vulcanización es de 1-30 min; y en la etapa 3), la temperatura de enfriamiento es de 10-40 °C y el tiempo de enfriamiento es de 1-20 min.