



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 875**

51 Int. Cl.:
C08J 9/18 (2006.01)
C08J 9/228 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04024708 .2**
86 Fecha de presentación : **16.10.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1535955**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de partículas expandibles de poliuretano por impregnación en frío.**

30 Prioridad: **27.11.2003 DE 103 56 017**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Maletzko, Christian;**
Braun, Frank;
Keppeler, Uwe;
Naegele, Dieter;
Hahn, Klaus y
De Grave, Isidoor

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 280 875 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).

ES 2 280 875 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de partículas expandibles de poliuretano por impregnación en frío.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de partículas expandibles de poliolefina a partir de una poliolefina, de un agente de nucleación y de un agente propulsor, caracterizado porque

- 10 a) la poliolefina se mezcla en una extrusora con el agente de nucleación y la poliolefina obtenida se enfría hasta la solidificación,
 - 10 b) la poliolefina enfriada se recuece por calentamiento hasta una temperatura en el intervalo de 100 hasta 200°C y a continuación se enfría de nuevo por debajo de 100°C y
 - 15 c) la poliolefina obtenida se impregna con el agente propulsor por debajo de 100°C,
- 15 granulándose la poliolefina al final de la etapa a) o b).

Además, la invención se refiere a las partículas expandibles de poliolefina, que pueden ser obtenidas con el procedimiento, y a su empleo para la fabricación de partículas expandibles de poliolefina o de espumas de poliolefina.

Las partículas expandibles de poliolefina, por ejemplo aquellas constituidas por polipropileno (XPP), son conocidas. Éstas contienen, en fina distribución, agente propulsor ocluido, pero sin embargo todavía no expandido y presentan, por lo tanto, una densidad claramente mayor que la poliolefina expandida. De acuerdo con los procedimientos del estado de la técnica se calienta la poliolefina, en estado de granulado, con agua, con un agente auxiliar de la suspensión y con el agente propulsor en un reactor cerrado hasta la temperatura de reblandecimiento del granulado y se mantiene a esta temperatura. En este caso se impregnan las partículas polímeras con el agente propulsor. A continuación se enfría la suspensión, con lo que las partículas se solidifican con oclusión del agente propulsor, el reactor se descomprime y se separan de la suspensión las partículas que contienen el agente propulsor (expandibles).

De este modo, la publicación EP-A 540 271 describe un procedimiento para la obtención de partículas expandibles polímeras constituidas por una mezcla de polipropileno-polifenilenoéter en el que se prepara y se granula una mezcla a partir de polipropileno y de polifenilenoéter en una extrusora. El granulado se calienta con agua, con agente auxiliar de la suspensión (dispersion agent) y un agente propulsor constituido por hidrocarburo halogenado hasta el reblandecimiento de las partículas de la mezcla, se enfría de nuevo, se descomprime el reactor y se aísla la partícula impregnada.

Las publicaciones WO 01/29119 y EP-A 1 281 729 divulgan un procedimiento similar en el cual se impregna un granulado de poliolefina, en suspensión acuosa, bajo presión y elevada temperatura (120 hasta 150°C para el polipropileno) con un agente propulsor. A continuación se enfría la suspensión por debajo de 100°C, se descomprime el reactor y se separa la partícula.

Alternativamente y, como se ha descrito en la publicación EP-A 1 132 420 pueden fabricarse partículas expandibles de poliolefina por mezcla de la poliolefina en una extrusora con agente propulsor y llevándose a cabo una compresión y una granulación bajo condiciones de temperatura y de presión tales que el granulado no forme espuma (se expanda). Para la granulación se emplea una granulación bajo agua, que se hace trabajar a una presión de agua mayor que 2 bares, por ejemplo desde 8 hasta 12 bares y a una temperatura del agua entre 30 y 60°C, o a una granulación con anillo de agua.

50 En la publicación WO 02/062882 se describen partículas de poliolefina, que pueden ser obtenidas según uno de los dos procedimientos precedentemente citados, que están dotadas con un recubrimiento de agente antipegajosidad para impedir el pegado de las partículas.

55 En el caso de la fabricación por suspensión no puede reutilizarse la fase acuosa. Ésta está impurificada especialmente por el agente auxiliar para la suspensión y tiene que purificarse y eliminarse en grandes cantidades como aguas residuales. Además se forman en la suspensión aglomerados indeseables a partir del granulado reblandecido de poliolefina.

60 La fabricación por extrusión se complica debido a que tienen que mantenerse condiciones exactamente definidas de presión y de temperatura para impedir una expansión de las partículas durante la salida a presión de la extrusora. Además una granulación bajo agua o una granulación con anillo de agua son de realización costosa.

65 Las propiedades de las partículas de poliolefina, especialmente sus propiedades térmicas, pueden caracterizarse mediante el análisis calorimétrico diferencial (Differential Scanning Calorimetry (DSC)). Las partículas con un doble pico en el diagrama DSC, véase por ejemplo la publicación EP 963 827 B1, tienen propiedades especialmente ventajosas.

ES 2 280 875 T3

Existía la tarea de paliar los inconvenientes citados. Especialmente existía la tarea de poner a disposición un procedimiento con el cual pudiesen fabricarse partículas expandibles de poliolefina de manera sencilla.

En el procedimiento deberían formarse sólo aguas residuales fácilmente purificables. En el caso ideal debería formarse una pequeña cantidad de aguas residuales o no deberían formarse aguas residuales en absoluto.

Además, debería simplificarse la granulación y poderse llevar a cabo sin condiciones especiales de presión ni de temperatura. No deberían requerirse dispositivos costosos de granulación.

Finalmente las partículas deberían poderse fabricar de modo que presentasen un pico doble en el diagrama DSC.

Por lo tanto, se han encontrado el procedimiento citado al principio, las partículas expandibles de poliolefina citadas, y su empleo indicado. Las formas de realización preferentes de la invención pueden tomarse de las reivindicaciones dependientes.

En el procedimiento según la invención se fabrican partículas expandibles de poliolefina a partir de una poliolefina, de un agente de nucleación y de un agente propulsor. En la etapa a) del procedimiento se mezcla en una extrusora la poliolefina con el agente de nucleación y la poliolefina que contiene el agente de nucleación, obtenida, se enfría hasta la solidificación.

Como poliolefinas son adecuadas especialmente:

- 1) el homopolipropileno,
- 2) los copolímeros estadísticos del propileno con un 0,1 hasta un 15, preferentemente con un 0,5 hasta un 12% en peso de un comonomero. El comonomero preferente es el etileno o una α -olefina con 4 hasta 10 átomos de carbono o sus mezclas. Los copolímeros estadísticos, especialmente preferentes, son los copolímeros del propileno con un 0,5 hasta un 6% en peso de etileno o con un 0,5 hasta un 15% e peso de but-1-eno, o un terpolímero constituido por propileno, por un 0,5 hasta un 6% en peso de etileno y por un 0,5 hasta un 6% en peso de but-1-eno,
- 3) mezclas de los polímeros indicados en 1) o en 2) con un 0,1 hasta un 75, preferentemente con un 3 hasta un 50% en peso de un elastómero de poliolefina, por ejemplo de un copolímero bloque de etileno-propileno con 30 hasta 70% en peso de propileno,
- 4) el polietileno, por ejemplo de LD (low density - baja densidad), de LLD (linear low density - baja densidad lineal), de MD (medium density - densidad media) o de HD (high density - alta densidad), de HMW (high molecular weight - peso molecular elevado) o de UHMW (ultra high molecular weight - peso molecular ultraelevado), o
- 5) mezclas de los polímeros indicados bajo 1) hasta 4), empleándose, de manera concomitante, en caso dado favorecedores de la formación de fases para mejorar la formación de las fases de los polímeros que, en algunos casos, son incompatibles.

El punto de cristalización de la poliolefina adecuada se encuentra, usualmente, en el intervalo desde 90 hasta 170°C. Éste puede determinarse, por ejemplo, como el pico máximo en el diagrama del análisis calorimétrico diferencial (Differential Scanning Calorimetry (DSC)). El calor de fusión de la poliolefina puede determinarse igualmente mediante DSC y, en general, está comprendido entre 20 y 300 J/g. El índice de flujo en fusión (MFI, melt flow index) de la poliolefina se encuentra comprendido, por regla general, entre 0,1 y 100 g/10 min, determinado a 230°C y con una carga de 2,16 kg para polímeros de propileno o bien a 190°C y carga de 2,16 kg para polímeros de etileno, según DIN 53 735.

Como poliolefina se emplea, preferentemente, un polipropileno. Las poliolefinas preferentes son los homopolímeros o los copolímeros del propileno con hasta un 15% en peso de etileno y/o de but-1-eno, siendo especialmente preferentes los copolímeros de propileno-etileno con un 1 hasta un 5% en peso de etileno. Éstos presentan un punto de fusión de las cristalitas desde 130 hasta 160°C, y una densidad de aproximadamente 0,9 g/cm³.

Las poliolefinas son conocidas y pueden obtenerse según procedimientos conocidos, por ejemplo según el procedimiento de alta presión (ICI), de presión media (Phillips), de baja presión (Ziegler), de fases gaseosas, de lecho fluidificado en fase gaseosa o con metalocenos.

La poliolefina puede estar mezclada con hasta un 50% de su peso con otro termoplasto y con una temperatura de transición vítrea (determinable por ejemplo como punto de inflexión en el diagrama DSC) por debajo de 180°C. Los termoplastos adecuados son, por ejemplo, las poliaminas en cantidades desde un 5 hasta un 40% en peso, pudiéndose añadir a la mezcla los favorecedores de la formación de fases usuales, por ejemplo copolímeros bloque, tal como Exxelor® P 1015 de la firma Exxon.

ES 2 280 875 T3

Se ha observado, que la invención puede llevarse a cabo, también, sin la adición a la mezcla de otro termoplasto de este tipo. Esto es preferente dado que mediante un termoplasto foráneo sufre la capacidad de reciclado de la poliolefina o bien de la espuma fabricada con la misma. Los copolímeros de etileno-propileno, que contienen caucho, que han sido añadidos para la elastificación, no pertenecen, en este sentido, a los otros termoplastos. La poliolefina puede emplearse en forma de granulado, de polvo, de granalla o en otra forma usual en el comercio. Convenientemente se empleará en forma de granulado. Es conveniente por ejemplo un denominado minigranulado, un granulado de poliolefina con un diámetro medio preferente desde 0,2 hasta 10, especialmente desde 0,5 hasta 5 mm. Este minigranulado que en la mayoría de los casos tiene forma cilíndrica o redonda se fabrica mediante extrusión de la poliolefina, en caso dado junto con el termoplasto añadido a la mezcla, y otros aditivos, expulsión por compresión de la extrusora, en caso dado enfriamiento y granulación. En el caso del minigranulado en forma de cilindro, la longitud está comprendida, preferentemente, entre 0,2 y 10, especialmente entre 0,5 y 5 mm. El granulado puede estar moldeado también en forma de plaquetas.

Como agentes de nucleación son adecuados, por ejemplo, el talco, las ceras, especialmente las ceras de poliolefina tales como, por ejemplo, los homopolímeros o los copolímeros del etileno, además las parafinas, los hollines, el polvo de grafito, los ácidos silícicos, preferentemente el ácido silícico pirógeno, además las zeolitas, los ésteres del ácido cítrico y las bentonitas, especialmente las bentonitas modificadas. El agente de nucleación hace que se forme una espuma de células finas en el momento de la expansión (formación de espuma) de la partícula expandible, en algunos casos posibilita sólo entonces la formación de la espuma. Evidentemente pueden emplearse también mezclas de estos agentes de nucleación; esto puede ser especialmente ventajoso.

La cantidad del agente de nucleación está comprendida, por regla general, entre 0,01 y 8, preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, referido a 100 partes en peso de la poliolefina y calculado como suma de todos los agentes de nucleación.

La poliolefina puede contener, además, los aditivos usuales, o los aditivos pueden añadirse en la extrusora. Tales aditivos son, por ejemplo, los antioxidantes los estabilizantes, los agentes protectores contra la llama, las ceras, las cargas, los pigmentos y los colorantes. Éstos se emplearán en cantidades usuales, en sí conocidas.

Las poliolefinas, los agentes de nucleación y, en caso dado, los aditivos pueden alimentarse a la extrusora conjuntamente (en forma de mezcla) o independientemente entre sí, en uno o en varios puntos diferentes de la extrusora. A modo de ejemplo pueden mezclarse, en primer lugar, la poliolefina, los agentes de nucleación y, en caso dado, los aditivos y añadirse la mezcla a la extrusora.

En la extrusora se mezclarán las materias primas citadas bajo fusión de la poliolefina. Como extrusoras entran en consideración todas las máquinas de husillo usuales, especialmente las extrusoras de un husillo o las extrusoras de husillo doble (por ejemplo el tipo ZSK de la firma Werner & Pfleiderer), los amasadores combinados, las máquinas plastificadoras combinadas, las mezcladoras amasadoras MPC, las mezcladoras FCM, las extrusoras de husillo amasador KEX y las extrusoras con cilindros cizalladores, como las que se han descrito, por ejemplo, en la publicación de Saechtling (editor), Kunststoff-Taschenbuch (Manual de los materiales plásticos), 27ª edición, Hanser-Verlag München 1998, capítulos 3.2.1 y 3.2.4.

La extrusora se hace trabajar, usualmente, a una temperatura a la que se presente la poliolefina en forma de fusión. Por regla general la temperatura se encuentra comprendida entre 130 y 250, para el polipropileno por ejemplo entre 160 y 220°C.

El número de revoluciones, la longitud, el diámetro y la configuración del o de los husillos de la extrusora, las cantidades alimentadas y el caudal de la extrusora se elegirá, de manera conocida, de tal manera que en la poliolefina extrudida esté distribuido de manera homogénea el agente de nucleación y, en caso dado, que estén distribuidos homogéneamente los aditivos.

La poliolefina, que contiene el agente de nucleación, que abandona la extrusora, se enfría hasta la congelación (solidificación de la fusión), por ejemplo conduciéndose a través de aire o de otro medio de refrigeración, por ejemplo agua la barra de polímero que sale del cuerpo de la boquilla de la extrusora. En una forma preferente de realización se granula a continuación la poliolefina solidificada, para lo cual pueden emplearse dispositivos usuales para la granulación. También es posible una granulación bajo agua o una granulación con anillo de agua, sin embargo esto no es necesario. En el caso de la granulación bajo agua, el cuerpo de la boquilla se encuentra bajo agua (o en otro medio de refrigeración) y la fusión saliente se separa por medio de cuchillas, que giran en el lado exterior del cuerpo de la boquilla. En el caso de la granulación con anillo de agua, está encapsulado el recinto de corte.

La granulación puede llevarse a cabo bajo condiciones de presión usuales, por ejemplo a la presión atmosférica, por ejemplo a la presión normal de 1.013 mbares. Especialmente, no es necesario llevar a cabo la granulación bajo presión, con lo cual el procedimiento según la invención es más sencillo y más económico.

La poliolefina granulada se separa, por regla general, del medio de refrigeración y, en caso dado, se seca.

En otra forma de realización, igualmente preferente, se granula la poliolefina solidificada solamente después del recocido (final de la etapa b), véase más adelante). A modo de ejemplo puede recocerse la barra de polímero solidificada sin desmenuzando y granularse a continuación tal como se acaba de describir.

ES 2 280 875 T3

Deberá entenderse por granulación también otros procedimientos de desmenuzando, que reduzcan el tamaño de la poliolefina hasta que sea adecuado para la impregnación con el agente propulsor (véase la etapa c) más abajo). Preferentemente se fabricará un minigranulado, como el que se ha descrito ya más arriba.

5 En la etapa b) del procedimiento según la invención se recuece la poliolefina enfriada y en caso dado granulada, calentándola a una temperatura (temperatura de recocido) en el intervalo desde 100 hasta 200°C y enfriándola a continuación nuevamente hasta por debajo de 100°C. Durante el recocido se calentará y se enfriará de nuevo el material bajo condiciones definidas.

10 Tales condiciones para el recocido son, por ejemplo, la temperatura de solidificación, el tiempo para el calentamiento, la temperatura máxima tras el calentamiento, el tiempo de recocido a una temperatura máxima, el tiempo de enfriamiento, el programa de temperaturas (por ejemplo calentamiento y enfriamiento a lo largo de una función lineal, exponencial o escalonada), y la temperatura final después del enfriamiento. Se entenderá por temperatura de recocido en este caso la temperatura máxima.

15 La temperatura para el recocido se encuentra en el intervalo de la temperatura de fusión, especialmente en el intervalo de la temperatura de fusión de las cristalitas, ya citada, de la poliolefina. Ésta se encuentra comprendida, según la invención, en el intervalo desde 100 hasta 200, preferentemente desde 120 hasta 170°C, para el polipropileno especialmente entre 140 y 160°C.

20 El tiempo de recocido a la temperatura para el recocido (temperatura máxima) se encuentra comprendido, por regla general, entre 0 minutos y 10 horas, preferentemente entre 0 minutos y 60 minutos. En este caso 0 minutos significa que la poliolefina se calienta a la temperatura máxima y se enfría inmediatamente de nuevo a continuación, es decir que no se mantiene a la temperatura máxima. Naturalmente el conjunto del proceso de recocido tiene una duración mayor que el tiempo de recocido citado puesto que hay que añadir los tiempos para el calentamiento y para el enfriamiento. El tiempo para el calentamiento está comprendido, usualmente, entre 1 minuto y 10 horas, preferentemente entre 1 minuto y 4 horas.

30 A diferencia de lo que ocurre con los procedimientos del estado de la técnica, las partículas de poliolefina no contienen agente propulsor durante el recocido. Por lo tanto el recocido puede llevarse a cabo a presión atmosférica, por ejemplo a la presión normal de 1.013 mbares. No se requieren dispositivos costosos para trabajar a sobrepresión, lo cual simplifica considerablemente el procedimiento y lo hace más económico. Naturalmente puede llevarse a cabo el recocido también a otras presiones, por ejemplo desde 0,5 hasta 50 bares absolutos, sin embargo esto no es preferente. La única excepción consiste en el recocido en agua o en otros medios, que se evaporen a la temperatura del recocido situada por encima de 100°C. En este caso se requiere una ligera sobrepresión, véase más adelante.

35 La poliolefina, obtenida tras el recocido, puede analizarse por medio del DSC. El recocido se configurará preferentemente de tal manera que la poliolefina recocida, obtenida en la etapa b) presente en el diagrama DSC un denominado pico doble. Especialmente se elegirán de manera correspondiente la temperatura para el recocido y las demás condiciones para el recocido.

40 El pico doble está constituido por un pico (pico de temperatura baja) situado a temperatura más baja, y por un pico situado a temperatura más alta (pico de temperatura alta). El diagrama DSC se obtiene, por ejemplo, mediante calentamiento de una muestra de la poliolefina recocida (cantidad de 1 hasta 8 mg por ejemplo) a 200 hasta 220°C con una velocidad de calentamiento de 10 hasta 20 K/min en un calorímetro DSC. Otros detalles pueden verse en el párrafo [0036] y en la figura 1 de la publicación EP 963 827 B1, a la que se hace aquí referencia expresa.

45 Se ha revelado conveniente adaptar las condiciones de la temperatura a la poliolefina empleada en la etapa b) y, especialmente, tener en consideración una conducción exacta de la temperatura. A modo de ejemplo puede conducir una temperatura demasiado alta (temperatura máxima) a que se fundan por completo las zonas cristalinas de la poliolefina, por ejemplo del polipropileno, lo cual impediría la formación de un pico de temperatura elevada. Del mismo modo, el tiempo de recocido influye sobre la formación del doble pico entre otras cosas de tal manera que, con un tiempo de recocido mayor se hará más grosera la superficie situada por debajo del pico de temperatura máxima (véase la publicación EP 963 827 B1 citada). Un recocido en varias etapas, es decir con calentamientos y/o enfriamientos a lo largo de una función escalonada, puede ser ventajoso.

50 Mediante la elección de las condiciones óptimas para el recocido pueden variarse las propiedades de la partícula de poliolefina expandible, según la invención. A modo de ejemplo pueden adaptarse, de este modo, el comportamiento de la partícula expandible de poliolefina durante una formación ulterior de espuma, el tamaño de las células de la espuma obtenida durante la formación de la espuma, la aptitud a la transformación de las partículas de espuma expandidas para dar piezas moldeadas, y las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas. En este caso pueden determinarse las condiciones óptimas para el recocido mediante ensayos previos de manera sencilla y adaptarse a la poliolefina correspondiente y a las propiedades deseadas.

65 El recocido puede llevarse a cabo de manera discontinua o de manera continua. Son adecuados todos aquellos dispositivos que permitan un ajuste de las condiciones del recocido tales como temperatura y tiempo para el recocido. A modo de ejemplo puede emplearse un armario de calentamiento, un horno, especialmente un horno giratorio, o

ES 2 280 875 T3

una cinta transportadora, que sea irradiada por medio de irradiación IR. La poliolefina puede extenderse, con esta finalidad, por ejemplo sobre chapas o sobre redes de tela metálica. En el caso de la configuración en continuo, la poliolefina obtenida en la etapa a) puede conducirse directamente desde el granulador hasta el horno o bien hasta la cinta transportadora, o bien la barra de poliolefina no granulada puede conducirse a través de un tramo dotado con irradiadores de rayos IR. Además puede recocerse también en un medio líquido, véase más adelante.

En tanto en cuanto no hubiera sido granulada la poliolefina al final de la etapa a), es decir que se presente todavía como barra de polímero, se granulará al final de la etapa b). Esta forma de realización puede ser ventajosa puesto que en el caso de esta granulación se forma tras el recocido, bajo ciertas circunstancias, una cantidad de aglomerados menor que en el caso de la granulación previa al recocido. La granulación ha sido descrita ya más arriba.

Puesto que las temperaturas para el recocido se encuentran en el intervalo de las temperaturas de fusión de la poliolefina, la poliolefina está reblandecida y tiene tendencia a la aglomeración, es decir que pueden adherirse entre sí una parte de los granos del granulado. Esta formación de aglomerados puede evitarse si se lleva a cabo la granulación después del recocido, puesto que puede impedirse la adherencia mutua de las barras por medio de un intervalo suficiente entre las barras. Si se lleva a cabo la granulación antes que el recocido, podrá reducirse o evitarse por completo la formación de aglomerados mediante el tratamiento del granulado con un agente antibloqueo (agente antipegado).

Los agentes antibloqueo adecuados son, por ejemplo, el talco, los compuestos metálicos tales como el trifosfato de calcio, el carbonato de calcio, los ácidos silícicos, especialmente los ácidos silícicos pirógenos tal como el Aerosil® de la firma Degussa, las sales de los ácidos carboxílicos de cadena larga (con 10 hasta 22 átomos de carbono), por ejemplo las sales del ácido esteárico tal como el estearato de calcio, los ésteres de los ácidos carboxílicos de cadena larga, por ejemplo los ésteres de glicerina tal como el estearato de glicerina y los aceites de silicona.

El agente antibloqueo se aplicará, por regla general, como paso previo al recocido, por ejemplo por mezcla, por pulverización superficial, por removido en tambores o según otros procedimientos usuales. Usualmente se empleará en una cantidad desde 0,01 hasta 20, preferentemente desde 0,1 hasta 10, de forma especialmente preferente desde 0,5 hasta 6 partes en peso, referido a 100 partes en peso de la poliolefina que contiene el agente de nucleación.

Especialmente, cuando no pueda impedirse suficientemente la formación de aglomerados por otras medidas, podrá llevarse a cabo el recocido también en un medio líquido o gaseoso. El medio sirve como caloportador. A modo de ejemplo puede emplearse agua, aceites caloportadores estables a la temperatura, por ejemplo aquellos a base de silicona, o aleaciones ligeras de bajo punto de fusión. En el caso del agua se requieren recipientes a presión debido a su punto de ebullición, en los cuales se calientan el agua y la poliolefina a ser recocida y se enfrían de nuevo. Puesto que la poliolefina no contiene todavía agentes propulsores durante el recocido, la presión, que presenta valores de sobrepresión típicos desde 3 hasta 7 bares, se encuentra por debajo de la presión que sería necesaria para el recocido de las poliolefinas que contuviesen los agentes propulsores.

Los aglomerados, formados en caso dado, pueden separarse entre sí después del recocido, incluso mecánicamente, de manera sencilla, por ejemplo mediante cizallamiento, puesto que el granulado es sólido, compacto y mecánicamente insensible tras la fase de enfriamiento del recocido. Los dispositivos adecuados para la separación de los aglomerados son conocidos, por ejemplo dos cilindros giratorios con velocidades diferentes. Cuando no pudieran separarse algunos aglomerados, éstos podrán separarse mediante cribado y conducción de nuevo hasta la extrusora, de tal manera que no se forman desperdicios polímeros.

El recocido abarca el enfriamiento por debajo de 100°C. Usualmente la temperatura final tras el enfriamiento es de -20 hasta 100, preferentemente de 0 hasta 80°C. El enfriamiento puede llevarse a cabo por ejemplo hasta la temperatura ambiente de 23°C o puede abandonarse a temperatura más elevada, especialmente cuando la impregnación deba llevarse a cabo con el agente propulsor, etapa c), a una temperatura mayor, de este tipo.

En la etapa c) del procedimiento según la invención se impregnará la poliolefina obtenida, por debajo de 100°C, con un agente propulsor.

Como agentes propulsores son adecuados preferentemente los compuestos orgánicos volátiles con un punto de ebullición a presión normal de 1.013 mbares, desde -5 hasta 150, especialmente desde 25 hasta 125°C. Los hidrocarburos son adecuados de una manera muy buena (preferentemente exentos de halógeno), especialmente los alcanos con 4 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo los isómeros del pentano, del hexano, del heptano y del octano, de forma especialmente preferente el s-pentano. Los agentes propulsores adecuados son, además, los compuestos estéricamente voluminosos tales como los alcoholes, las cetonas, los ésteres, los éteres y los carbonatos orgánicos. Las cetonas preferentes son la 3,3-dimetil-2-butanona (= pinacolona o bien según el nombre anticuado, la pinacolona) y la 4-metil-2-pentanona (= la metilisobutilcetona). Como éster puede emplearse el acetato de isobutilo, de manera preferente.

También pueden emplearse hidrocarburos halogenados, sin embargo esto no es especialmente preferente. Es especialmente preferente que el agente propulsor esté exento de halógeno. Sin embargo, no pueden excluirse pequeñas proporciones de agentes propulsores halogenados en la mezcla de los agentes propulsores. Se comprenderá que podrán emplearse también mezclas de los agentes propulsores citados.

ES 2 280 875 T3

La cantidad de los agentes propulsores se elegirá de tal manera que las partículas de poliolefina formen posteriormente una espuma suficiente. Por regla general se emplearán entre 1 y 50, especialmente entre 3 y 30 partes en peso de agente propulsor, referido a 100 partes en peso de la poliolefina que contiene los agentes de nucleación y calculado como suma de todos los agentes propulsores.

5 La temperatura durante la impregnación se encuentra, según la invención, por debajo de 100°C, es decir en contra de lo que ocurre en el caso de los procedimientos del estado de la técnica se impregnará la poliolefina en estado sólido y no en estado reblandecido. Esto se denomina también como impregnación en frío. Puesto que la poliolefina se impregna en estado sólido no se presentan aglomerados indeseables en contra de lo que ocurre en el caso de la impregnación descrita al principio en suspensión caliente.

10 Preferentemente, se lleva a cabo la impregnación a -20 hasta 100, especialmente a 0 hasta 80 y, de forma especialmente preferente, a 20 hasta 80°C. En este caso una temperatura mayor de impregnación reduce, por regla general, el tiempo necesario para la impregnación. En caso necesario puede llevarse a cabo el calentamiento bajo condiciones definidas, mantenerse a esta temperatura una vez que se haya alcanzado la temperatura de impregnación y enfriarse de nuevo a continuación como se ha descrito ya para el recocido.

15 La presión, durante la impregnación, puede ser la presión atmosférica, por ejemplo la presión normal de 1.013 mbares. Sin embargo puede llevarse a cabo la impregnación también a una presión mayor, lo cual reduce claramente el tiempo necesario para la impregnación. Una impregnación de este tipo bajo sobrepresión puede ser necesaria también cuando se lleve a cabo la impregnación a temperaturas de impregnación por encima del punto de ebullición del agente propulsor. Las presiones adecuadas para la impregnación se encuentran comprendidas entre 0,1 y 50, preferentemente entre 0,1 y 10 bares absolutos.

20 El tiempo necesario para la impregnación (duración de la impregnación) depende, entre otras cosas, de la temperatura y de la presión de impregnación, del tipo y de la cantidad de la poliolefina y del agente propulsor, especialmente depende de la cantidad del agente propulsor, que deba ser absorbida, de las propiedades de difusión y de la compatibilidad del agente propulsor y de la poliolefina. El tiempo necesario para la impregnación a la temperatura de impregnación se encuentra comprendido, usualmente, entre 1 minuto y varios días, por ejemplo entre 30 minutos y 20 horas. Sin embargo puede enfriarse inmediatamente de nuevo una vez que se haya alcanzado la temperatura de impregnación.

25 A modo de ejemplo, puede establecerse una cantidad definida de agente propulsor y llevar a cabo la impregnación hasta que haya sido absorbida esta cantidad. Esto último puede reconocerse usualmente porque el granulado del polímero, que estaba humedecido previamente con el agente propulsor y que, por lo tanto, estaba adherido entre sí, se vuelve de nuevo esparcible. En otra forma de realización se empleará el agente propulsor en exceso - por ejemplo podrá recubrirse el granulado con el agente propulsor - y concluir la impregnación cuando sea suficiente la cantidad de agente propulsor absorbida por el granulado. El agente propulsor en exceso podrá separarse del granulado impregnado y reutilizarse.

30 La impregnación puede llevarse a cabo de manera discontinua o de manera continua. Son adecuados todos aquellos dispositivos que permitan un establecimiento definido de las condiciones para la impregnación, especialmente de la temperatura, de la presión y del tiempo. A modo de ejemplo podrán mezclarse el granulado de la poliolefina y el agente propulsor en un recipiente, por ejemplo en un recipiente a presión. Cuando se trabaje de manera continua podrá transportarse, por ejemplo, el granulado junto con el agente propulsor a través de un tubo a presión (tubo acumulador) estrangulado en su extremo. El tubo a presión puede estar calentado; como dispositivos de estrangulación son adecuadas, por ejemplo, estrangulaciones mecánicas.

35 La presión de retención, que se forma debido a la estrangulación, corresponde a la presión de impregnación y el tiempo de residencia del granulado en el tubo corresponde al tiempo necesario para la impregnación. La presión y el tiempo necesarios para la impregnación pueden ajustarse, por ejemplo, por medio de la longitud y de la temperatura del tubo, de la potencia de transporte (caudal) y de las dimensiones de la estrangulación (caída de presión). Tales dispositivos son conocidos y se emplean, por lo demás por ejemplo en el caso de la granulación bajo agua a presión.

40 Una vez realizada la impregnación se separará usualmente el granulado impregnado del agente propulsor y se liberará de los restos del agente propulsor adheridos por secado.

Constituye una ventaja especial del procedimiento según la invención el que no se forman aguas residuales.

45 Como producto del procedimiento según la invención se obtienen partículas expandibles de poliolefina. Éstas constituyen, igualmente, un objeto de la invención. Las partículas de poliolefina según la invención son un granulado o están desmenuzadas de otro modo y contienen, además de la poliolefina, el agente propulsor así como, en caso dado, otros aditivos.

50 Las partículas de poliolefina, según la invención, pueden recubrirse nuevamente con un agente antibloqueo o, cuando esto no haya sucedido antes del recocido, pueden recubrirse por primera vez con un agente antibloqueo, como ya se ha descrito o pueden tratarse de otra forma, según su empleo previsto.

ES 2 280 875 T3

Las partículas expandibles, según la invención, pueden espumarse en forma en sí conocida (formación de espuma). En este caso pueden formarse partículas de poliolefina expandidas o espumas de poliolefina. Así pues, el objeto de la invención está constituido también por el empleo de las partículas expandibles de poliolefina para la fabricación de partículas de poliolefina expandidas o de espumas de poliolefina.

La formación de la espuma se lleva a cabo, por regla general, mediante calentamiento de las partículas en dispositivos usuales para la formación de la espuma, por ejemplo con aire caliente o con vapor de agua recalentado en un dispositivo denominado espumador previo a presión, como es usual para la elaboración del poliestireno expandible (EPS). Preferentemente se espuman las partículas a una temperatura a la que éstas se reblandecen (intervalo de reblandecimiento), por ejemplo a temperaturas desde 100 hasta 180°C.

Cuando se lleva a cabo la formación de la espuma con vapor de agua, la presión del vapor de agua estará comprendida usualmente entre 2 y 8, preferentemente entre 1 y 5 bares (absolutos) según el tipo y la cantidad de la poliolefina y del agente propulsor, y de la densidad deseada para la espuma a ser fabricada. En este caso las presiones mayores proporcionan menores densidades de la poliolefina espumada, es decir que puede ajustarse la densidad deseada con la presión del vapor de agua. La duración de la formación de la espuma se encuentra comprendida usualmente entre 1 y 300, preferentemente entre 1 y 30 segundos. Tras la formación de la espuma se descomprime y se enfría. Preferentemente el factor de expansión durante la formación de la espuma es de 2 a 50.

A modo de ejemplo se forman partículas expandidas cuando las partículas expandibles se sometan a la formación de la espuma sin el empleo de un molde cerrado. Las espumas pueden fabricarse por ejemplo mediante la formación de la espuma de las partículas expandibles de poliolefina en moldes cerrados. Las espumas pueden ser artículos semielaborados, por ejemplo placas, perfiles o bandas, o pueden ser piezas moldeadas terminadas con una geometría sencilla o complicada. Por lo tanto la expresión espuma de poliolefina abarca artículos semielaborados de espuma y piezas moldeadas de espuma.

Con el procedimiento según la invención pueden fabricarse partículas expandibles de poliolefina de una manera más sencilla que con los procedimientos del estado de la técnica. No se forman aguas residuales, que tuvieran que ser purificadas. La poliolefina puede desmenuzarse con granuladores usuales. No se requieren granulaciones costosas realizadas a sobrepresión bajo agua o con anillo de agua.

Según la invención no se lleva a cabo la impregnación con el calor de un polímero reblandecido sino que el polímero se calienta en primer lugar, sin agente propulsor, bajo condiciones controladas y se enfría de nuevo, es decir se recuece y solamente después del enfriamiento se impregna en frío un polímero sólido. Mediante esta separación entre el calentamiento y la impregnación pueden fabricarse partículas con propiedades definidas, especialmente aquellas con un doble pico en el diagrama DSC.

Ejemplos

Se emplearon las materias primas siguientes:

PP: Copolímero estadístico de propileno que contiene aproximadamente un 2% en peso de etileno, con un índice de fluidez en fusión de (Melt Flow Rate (ISO 1133)) 8,0 g/10 min a 230°C y con una carga de 2,16 kg.

Hollín: Negro de humo con un tamaño medio de las partículas de 22 nm.

Cera: Cera de polietileno con un peso molecular, promedio en número de 3.000. Se empleó el producto comercial Luwax® AF31 de la firma BASF.

Talco: Se empleó el producto comercial HP 325.

s-Pentano: Se empleó una mezcla industrial de isómeros del pentano.

CaCO₃: Carbonato de calcio con un tamaño medio de las partículas de 3 μm como agente antibloqueo.

Tensioactivo: Copolímero de ácido maleico-olefina, sal de sodio. Se empleó el producto comercial Sokalan® CP9 de la firma BASF.

a) *Mezcla de PP y del agente de nucleación en la extrusora*

Se extruyó, en una extrusora de un husillo, a 220°C, una mezcla constituida por (TI. significa partes en peso)

- M1 para granulado G1: 100 TI. de PP, 1 TI. de cera, 1 TI. de talco, o bien
- M2 para granulado G2: 100 TI. de PP, 2 TI. de hollín, 1 TI. de cera, 1 TI. de talco

ES 2 280 875 T3

bajo fusión y se desmenuzó el cuerpo extruido enfriado, solidificado, con un granulador usual, a la presión atmosférica, para dar un minigranulado, cilíndrico, G1 o bien G2. El diámetro del granulado fue de 0,8 hasta 1,2 mm, la longitud fue de 1,8 hasta 3 mm.

5 b1) *Recocido del granulado al aire: ejemplos comparativos V1 y V2, ejemplos 1 hasta 3*

El minigranulado G1 se mezcló, en un mezclador de movimiento asimétrico, con la cantidad de CaCO₃ citada en la tabla, el granulado obtenido se distribuyó sobre chapas o sobre tejido metálico y se recoció en un armario de calentamiento con circulación de aire, previamente calentado. La tabla indica el tiempo de calentamiento hasta que se alcanza la temperatura de recocido, la temperatura de recocido (temperatura máxima) y el tiempo de necesario para el recocido a esta temperatura de recocido. Tras el recocido se dispuso el granulado sobre una chapa fría y se separaron mecánicamente los aglomerados formados en caso dado.

15 b2) *Recocido del granulado en agua: ejemplos 4 hasta 6*

El minigranulado G2 se mezcló en un recipiente a presión con agua y con las cantidades de CaCO₃ y de tensioactivo indicadas en la tabla y la mezcla se calentó. La cantidad de agua fue dos veces la de la masa del granulado. La tabla indica el tiempo de calentamiento hasta que se alcanza la temperatura del recocido, la temperatura del recocido (temperatura máxima) y el tiempo necesario para el recocido a esta temperatura de recocido. A continuación se enfrió el recipiente a presión, se separó el granulado por cribado y se secó.

b3) *Ensayo mediante DSC de los granulados recocidos*

El granulado, obtenido según b1) o según b2) se ensayó por medio del DSC (temperatura inicial 50°C, temperatura de detención 200°C, velocidad de calentamiento 20 K/min). Todos los granulados mostraron en el diagrama de DSC un pico doble. La tabla indica el máximo del pico a la temperatura máxima.

Los granulados de los ejemplos comparativos V1 y V2 no se recoció.

30 c) *Impregnación*

El granulado, obtenido según b1) o según b2) se recubrió y se impregnó con s-pentano en exceso. En el caso de temperaturas de impregnación por encima del punto de ebullición del s-pentano se empleó un autoclave con agitador de 300 ml. La tabla indica la temperatura de impregnación, el tiempo necesario para la impregnación a esta temperatura y el contenido en agente propulsor del granulado impregnado, obtenido. Tras la impregnación se separaron las partículas del agente propulsor y se secaron.

d) *Formación de la espuma*

40 Las partículas expandibles, obtenidas según c) se espumaron en un dispositivo para la formación de espuma a presión de laboratorio, calentado con vapor de agua. La tabla indica la presión de vapor empleada (absoluta); el tiempo necesario para la formación de la espuma fue de 8 segundos. Se obtienen partículas expandidas, cuya densidad a granel ha sido indicada igualmente en la tabla.

TABLA

V significa comparativo, TI significa partes en peso referido a 100 partes en peso del granulado

Ejemplo	V1	V2	1	2	3	4	5	6
Granulado	G1							
Recocido								

ES 2 280 875 T3

Ejemplo	V1	V2	1	2	3	4	5	6
Cantidad de CaCO ₃ [TI]	-	-	1	2	2	2	3,5	
Cantidad de tensioactivo [TI]	-	-	-	-	-	-	0,02	
Tiempo de calentamiento [min]	sin recocido		20	30	15	120		
Temperatura de recocido [°C]	sin recocido		156	158	157	156		
Tiempo necesario para el recocido [min]	sin recocido		30	15	15	30		
Pico a la temperatura máxima a [°C]	sin doble	pico	164,2	166,2	165,0	166,0		
Impregnación								
Temperatura de impregnación [°C]	de 25	70 *	60 *	70 *	70 *	30	60 *	60 *
Tiempo de impregnación [h]	1,5	7	3	7	7	1	1	0 **
Contenido en agente propulsor [TI]	6,9	10	9,3	14,2	12,6	7,9	11,8	11,3
Formación de la espuma								
Presión de vapor de agua [bar]	4	4	4	4	3,5	4	4	4
Densidad a granel [g/l]	no se obtiene espuma		165	39	42	57	35	42
* Impregnación en autoclave con agitador								
** Una vez alcanzada la temperatura de impregnación se enfrió de nuevo inmediatamente								

Los ejemplos muestran que con el procedimiento, según la invención, pueden fabricarse, de manera sencilla, partículas expandibles de poliolefina, que presentan un doble pico definido en el diagrama DSC. Mediante la variación de las condiciones de temperatura o bien de impregnación pudieron modificarse las propiedades de las partículas. Las partículas, que no habían sido recocidas (que no corresponden a la invención) no pudieron transformarse en espuma.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de partículas expandibles de poliolefina a partir de una poliolefina, de un agente de nucleación y de un agente propulsor, **caracterizado** porque
- a) se mezcla la poliolefina con el agente de nucleación en una extrusora y la poliolefina obtenida se enfría hasta solidificación,
- 10 b) la poliolefina enfriada se recuece calentándose hasta una temperatura situada en el intervalo desde 100 hasta 200°C y a continuación se enfría de nuevo por debajo de 100°C, y
- c) la poliolefina obtenida se impregna, por debajo de 100°C, con el agente propulsor,
- 15 granulándose la poliolefina al final de la etapa a) o b).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la poliolefina es un homopolímero o un copolímero del propileno.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque el agente de nucleación se elige entre el talco, las ceras de poliolefina, las parafinas, los hollines, el polvo de grafito, los ácidos silícicos, las zeolitas, los ésteres del ácido cítrico, las bentonitas y sus mezclas.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el recocido se configura de tal manera que la poliolefina obtenida en la etapa b) presente un pico doble en el diagrama de DSC.
- 25 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el agente propulsor se elige entre los hidrocarburos, los alcoholes, las cetonas, los ésteres, los éteres, los carbonatos orgánicos, los hidrocarburos halogenados y sus mezclas.
- 30 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en la etapa b) se efectúa un calentamiento a 120 hasta 170°C.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque en la etapa c) se efectúa la impregnación a 0 hasta 80°C.
- 35 8. Partículas expandibles de poliolefina, obtenibles según el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 9. Empleo de las partículas expandibles de poliolefina según la reivindicación 8 para la fabricación de partículas expandidas de poliolefina o de espumas de poliolefina.

45

50

55

60

65