



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



CSA047287

Organización y
Digitalización CSA Ltda

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

18
PCT



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-118654

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

ESPUMA ELASTICA DE PARTICULAS BASADA EN MEZCLAS

DE POLIOLEFINA/POLIMERO DE ESTIRENO

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF SE

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-118654- -00000-0000

 Fecha 2009-10-22 16:59:16 Dep. 2020 NUECREACIONE
 Tra 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
 Act 411 PRESENTACION Folios. 78

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**
SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

 Nombre: **BASF SE**
 sociedad constituida y existente bajo las
 leyes de Alemania.

 Dirección: 65056 Ludwigshafen,
 Alemania

 Domicilio: Ludwigshafen,
 Alemania

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

 Nombre: **LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

 E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

 Número 35.456.344 T. P. 23.555

4

**INVENTOR (ES)
(72)**
1. Carsten SCHIPS

 Am Roßsprung 17,
 67342 Speyer,
 Alemania

3. Georg GRÄBEL

 Sternstraße 40,
 67063 Ludwigshafen,
 Alemania

5. Jens ABMANN

 Hugo-Wolf-Strasse 6,
 68165 Mannheim,
 Alemania

2. Klaus HAHN

 Im Bügen 9,
 67281 Kirchheim,
 Alemania

4. Daniela LONGO

 Bonner Str. 47,
 53721 Siegburg,
 Alemania

6. Andreas GIETL

 Kleinfeldstr. 20,
 68165 Mannheim,
 Alemania

5

PCT (86)

 Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/002774

 Fecha: 8 de abril de 2008

 Publicación Internacional No. WO 2008/125250 A1

 Fecha: 23 de octubre de 2008

6

Título (54)
**ESPUMA ELÁSTICA DE PARTÍCULAS BASADA EN MEZCLAS DE
POLIOLEFINA/POLÍMERO DE ESTIRENO**

7

Clasificación Internacional (51) C08J 009/000

8

Prioridad

 SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EP

(32) Fecha

11 de abril de 2007

(31) Número de Solicitud

07105953.9

9

Comprobante de pago No.: 09-78.655
Fecha: 19 de octubre de 2009

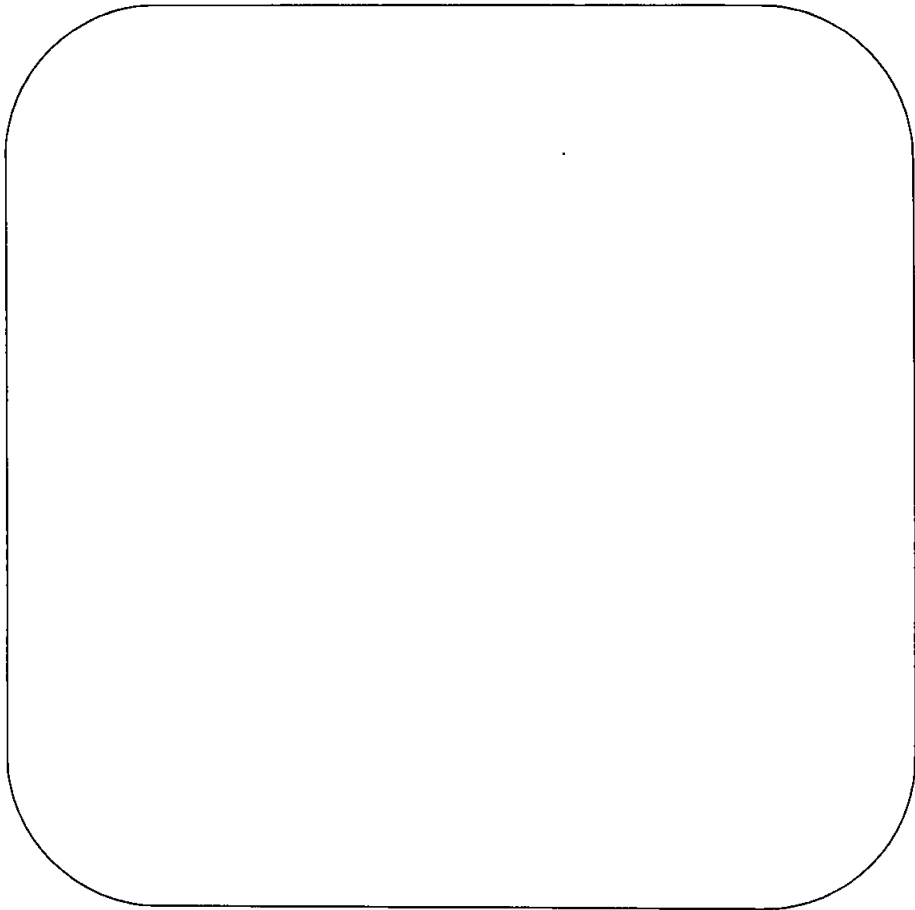
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

FIRMA : Luz Clemencia Sobrera
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

3

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/125250 A1

Descripción:

Páginas 12 en el idioma original

Páginas 20 en español

Reivindicaciones: Número (s) 11

Figuras: Número (s) 2

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

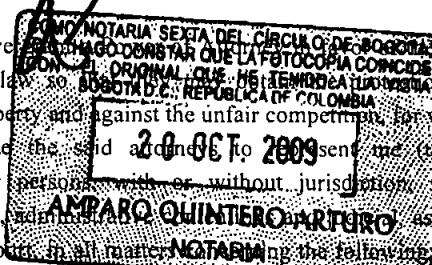
domiciliado (s) en/of 67056 Ludwigshafen, Germany

Por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se presentare impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we authorize the above-named attorneys at law to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, judicial, arbitral, and before the Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs, the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal,



5

protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 3rd day of April 2008
en/in Ludwigshafen am Rhein
por/by _____

Firma

BASF SE

Signatura

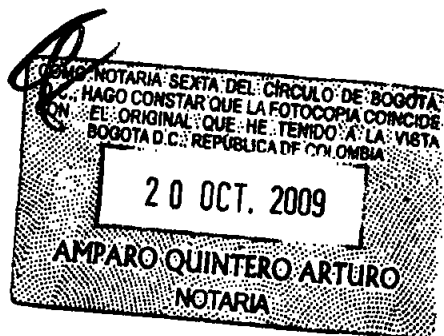
ppa. Cimniak

Dr. Thomas Cimniak

ppa. Wallon

Dr. Alexander Wallon

directors



U.R.Nr. 819 /2008

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing twice mentioned signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist, at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Alexander **Wallon**, chemist at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

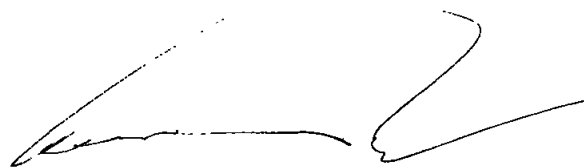
are true and valid.

Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that **graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon** are directors who are authorized to jointly represent

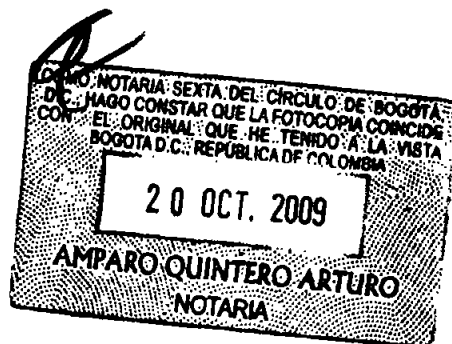
BASF SE (Societas Europaea = European Company), Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (**HR B 6000**).

Ludwigshafen/Rhine, this 3rd day of April, 2008



notary public

Wert: 5.112,92 Euro



1337

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

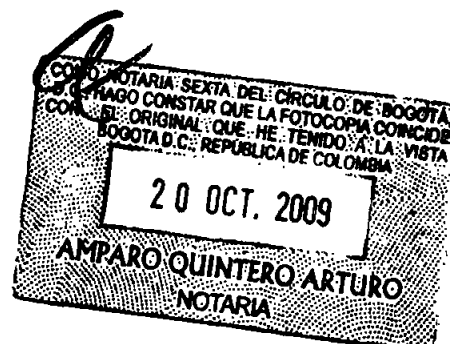
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 511/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,-- €



8

Beglaubigte Abschrift
Bescheinigung gemäß § 21 BNotO
über die Rechtsnachfolge der
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**
Die BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland, war in der Rechtsform der Aktiengesellschaft deutschen Rechts bis zum 14.01.2008 im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 3000 eingetragen.

2. **BASF SE**
Die BASF Aktiengesellschaft wurde mit Beschluss der Hauptversammlung vom 26.04.2007 im Wege des Formwechsels nach Maßgabe des Umwandlungsplanes vom 27.02.2007 in die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland umgewandelt.
Die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland ist seit dem 14.01.2008 in der Rechtsform der Societas Europaea im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 6000 eingetragen.

Die BASF SE ist deshalb Rechtsnachfolgerin der BASF Aktiengesellschaft.

Ausweislich des Artikel 37 Abs. 2 der VERORDNUNG (EG) Nr. 2157/2001 DES RATES vom 08. Oktober 2001 über das Statut der Europäischen Gesellschaft (SE) hatte diese Umwandlung weder die Auflösung der Gesellschaft noch die Gründung einer neuen juristischen Person zur Folge.

3. **Nachweis**
Die vorbeschriebene Rechtsnachfolge stelle ich, Notar, hiermit fest aufgrund meiner heutigen Einsicht in die zwei genannten Handelsregister.

Ludwigshafen am Rhein (Bundesrepublik Deutschland), den 14. Januar 2008



Notar/Notary Public

certified copy
Certificate
in conformity with Sec. 21 of the Federal German
Ordinance for Notaries (BNotO)
concerning the legal succession of
BASF Aktiengesellschaft

1. **BASF Aktiengesellschaft**
BASF Aktiengesellschaft with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, was registered in the form of a stock corporation [Aktiengesellschaft] in the commercial register of the district court -court of registry- in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 3000 until January 14, 2008.

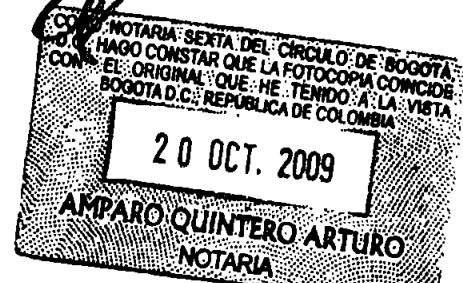
2. **BASF SE**
As resolved by the Annual Meeting of Shareholders on April 26, 2007, BASF Aktiengesellschaft has been converted by way of change of legal form pursuant to the Conversion Plan of February 27, 2007 into BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany.
BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, is registered as from January 14, 2008 in the legal form of a Societas Europaea in the commercial register of the district court – court of registry – of Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 6000.

Therefore, BASF SE is the legal successor of BASF Aktiengesellschaft.

As set forth in Art. 37 para. 2 of Council Regulation (EC) No. 2157/2001 of October 8, 2001 on the Statute for a European Company (SE) this conversion neither resulted in the dissolution of the company nor in the establishment of a new legal person.

3. **Confirmation**
Based on today's inspection of the commercial register, I, Notary public, certify the aforescribed legal succession.

Ludwigshafen/Rhine (Federal Republic of Germany), January 14, 2008

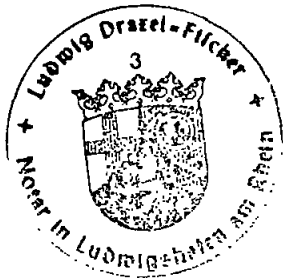


Die Übereinstimmung vor-
stehender Abschrift mit
der Urschrift wird hiermit
beglaubigt.

Ludwigshafen am Rhein
(Bundesrepublik Deutschland)
den, 22. Januar 2008

I hereby certify the copy
reproduced above to be a
true and correct copy of
the original record.

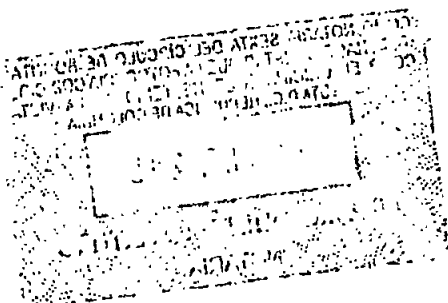
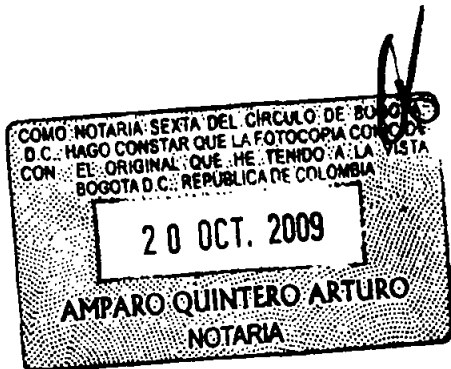
Ludwigshafen/Rhine
(Federal Republic of Germany),
January 22, 2008



Notar/Notary Public

Gebührenwert: 2.000,--EUR

Value of fee: 2.000,--EUR



9

APOSTILLE

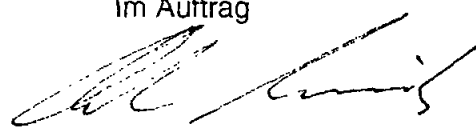
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

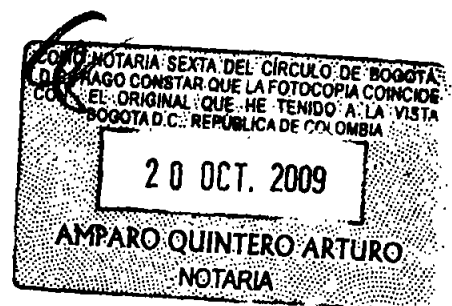
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 512/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 10,-- €



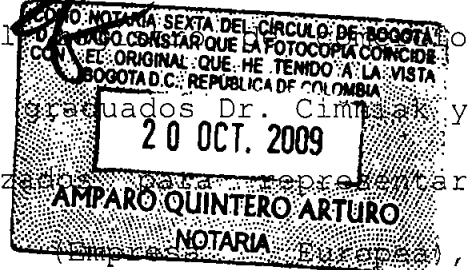
TRADUCCIÓN OFICIAL 111/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL **BASF SE.**, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A DANIEL PEÑA, TPA 65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 3 DE ABRIL DE 2008 EN LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, POR DR. THOMAS CIMNIAK Y ALEXANDER WALLON, DIRECTORES U.R.NR. 819/2008

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente certifico y confirmo que las dos firmas arriba mencionadas de 1- El químico graduado Dr. Thomas Cimniak, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío 2- El químico graduado Dr. Alexander Wallon, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío son verídicas y válidas.

Los químicos graduados, doctores Cimniak y Wallon actúan a nombre de BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el original pertinente, confirmo que los químicos graduados Dr. Cimniak y Dr. Wallon son directores autorizados para representar conjuntamente a BASF SE



Ludwigshafen/Rhine. Certifico que dicha firma es una persona jurídica debidamente constituida de conformidad con las leyes de la República Federal de Alemania y con las leyes de la UNION EUROPEA y que está registrada en la Corte de distrito de Ludwigshafen/Alemania (HR B 6000)

Ludwigshafen/Rhine, 3 de abril de 2008.

Firma ilegible, notario público

Valor pagado: 5112,92 Euros

Apostilla número 91 Eb-511/08

Bogotá, 9 de mayo de 2008.

COLO-16452-841-001-6

ECN\ECN\ID-125389\WPCL002G

Eduardo Cabedo

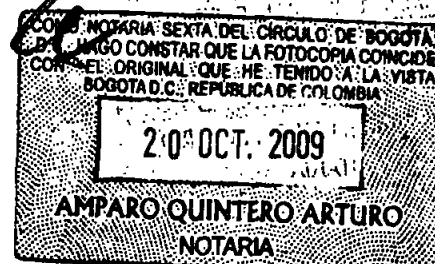
Eduardo Cabedo
TRADUCCIONES
Bogotá, D.C.
2008

2008 MAY 12 11:06
SECRETARÍA DE LEGISLACIÓN
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

790075
Eduardo Cabedo

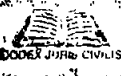
SECRETARÍA DE
RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ D.C.

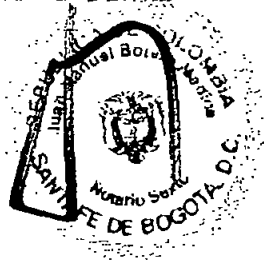


COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA DE

Guillermo Celso Voguera

COINCIDE(EN) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA SANTAFE DE BOGOTA. 12 MAY 2008

 CODER JUDICIAL



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

20 OCT 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

TRADUCCION OFICIAL No. 14939

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual BASF SE, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, nombra como sus representantes a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y DANIEL PEÑA tpa. 65.620, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 3 de abril de 2008 en Ludwigshafen am Rhein. Hay dos firmas ilegibles de los señores Dr. Thomas Cimniak y Dr. Alexander Wallon.

Sigue certificación en inglés de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 3 de abril de 2008 bajo UR 819 / 2008.

Fdo.: firma ilegible. (hilo y oblea notarial). Valor: 5.112,92 Euros.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

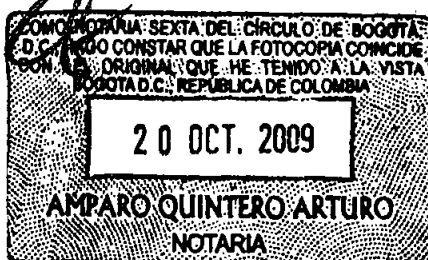
1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

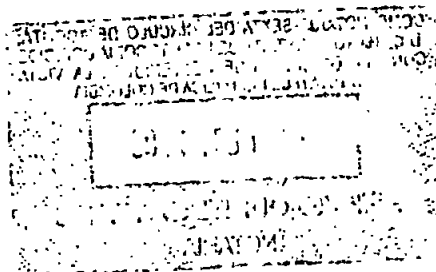
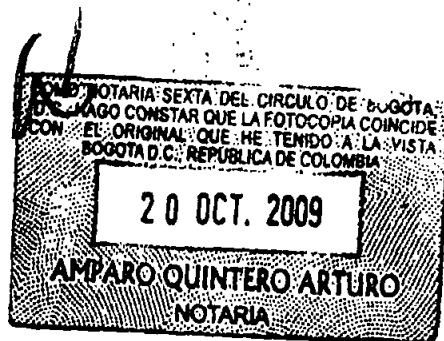
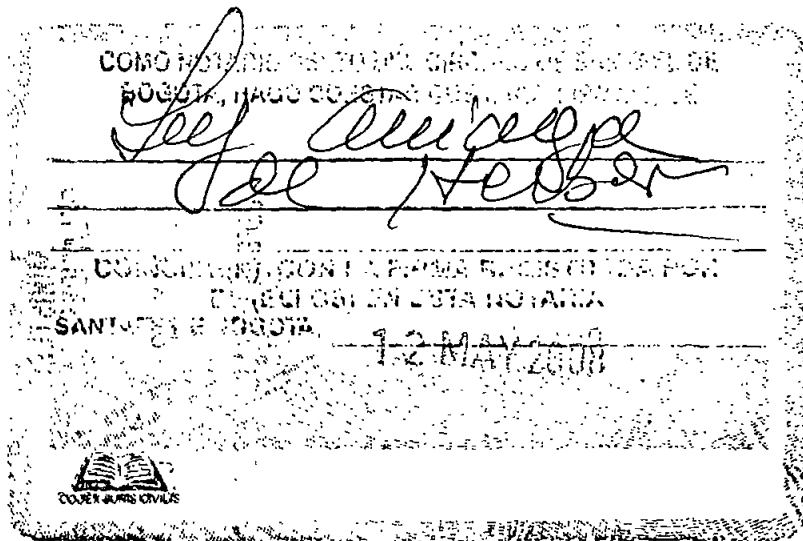
Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 511/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p.e. Fdo. firma ilegible
(Christian Koneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 12,00 €





Copia certificada

Certificación según § 21 Reglamento federal notarial (BnotO) sobre la sucesión legal de BASF Aktiengesellschaft.

1. BASF Aktiengesellschaft

La BASF Aktiengesellschaft domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, estuvo registrada hasta el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio- en la forma jurídica del derecho alemán como Sociedad Anónima bajo HRB 3000.

2 BASF SE

Por resolución de la Asamblea General del 26.04.2007 la BASF Aktiengesellschaft por vía del cambio de forma según el plan de transformación del 27.02.2007 se transformó en la BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania.

La BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, está inscrita desde el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio- en la forma jurídica de Societas Europaea bajo HRB 6000.

Por consiguiente, la BASF SE es la sucesora legal de la BASF Aktiengesellschaft.

Según lo estipulado en el Art. 37 Inc. 2 del Reglamento (CE) Nr. 2157/2001 del Consejo del 08 de octubre de 2001 sobre los estatutos de la Sociedad Europea (SE) esta transformación no tuvo como consecuencia ni la disolución de la sociedad ni la constitución de una nueva persona jurídica.

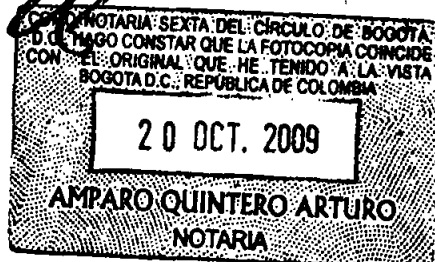
3. Certificación

Yo, el notario, certifico la sucesión antes descrita por haber tenido hoy a la vista los dos Registros Mercantiles antes mencionados.

Ludwigshafen am Rhein (República Federal de Alemania), 14. de enero de 2008

Fdo.: firma ilegible
Notario

(sello redondo en tinta)
Ludwig Draxel-Fischer



(dorso)

Se certifica que la copia antecedente coincide con su original.

Ludwigshafen am Rhein

(República Federal de Alemania)

22 de enero de 2008.

Fdo.: firma ilegible

Notario

(sello redondo en tinta)

Ludwig Draxel-Fischer

Derechos: 2.000,-- Euros

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

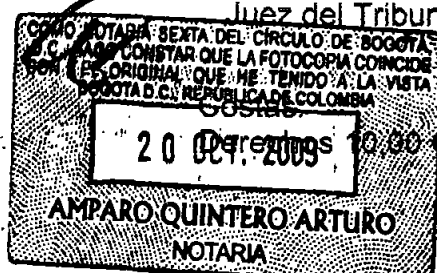
5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 512/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma

p. e. Fdo.: firma ilegible

(Christian Köneke)

Juez del Tribunal Regional



ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

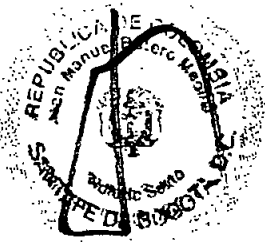
Bogotá, 9 de mayo de 2008

C. 3545

[Handwritten signature]

BOGOTÁ, 14 DE AGOSTO DE 1954

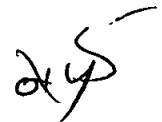
SANITARY 72 MAY 2008



NOTARIA BUSTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

20 OCT. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Carsten Schips
Am Roßsprung 17, 67342 Speyer
Germany
Citizen of Germany

Klaus Hahn
Im Bügen 9, 67281 Kirchheim
Germany
Citizen of Germany

Georg Gräbel
Sternstraße 40, 67063 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

Daniela Longo
Bonner Str. 47, 53721 Siegburg
Germany
Citizen of Germany

Jens Aßmann
Hugo-Wolf-Str. 6, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Germany

Andreas Gietl
Kleinfeldstr.20, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Germany

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Elastic particle foam based on polyolefin/styrene
polymer mixtures

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF SE

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

16

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

23

17

Dado y firmado hoy

Given and signed this

01. April 2008

Firma

Signature

Carsten Schips
Carsten Schips

Klaus Hahn
Klaus Hahn

Georg Gräbel
Georg Gräbel

Daniela Longo
Daniela Longo

Jens Abmann
Jens Abmann

Andreas Gietl
Andreas Gietl

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

pdfcoass.rdf

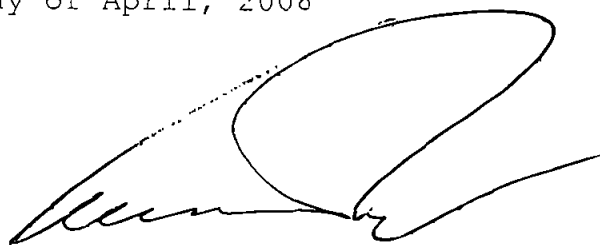
U.R.Nr. 795 /2008

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Carsten **Schips**, residing at Am Roßsprung 17, 67342 Speyer, Germany, personally known to me,
2. Mr. Klaus **Hahn**, residing at Im Bügen 9, 67281 Kirchheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Georg **Gräbel**, residing at Sternstraße 40, 67063 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
4. Mrs. Daniela **Longo**, residing at Bonner Str. 47, 53721 Siegburg, Germany, personally known to me,
5. Mr. Jens **Aßmann**, residing at Hugo-Wolf-Str. 6, 68165 Mannheim, Germany, personally known to me,
6. Mr. Andreas **Gietl**, residing at Kleinfeldstr. 20, 68165 Mannheim, Germany, identified by identity card No. 647687352, issued at City of Mannheim/Germany on February 12, 2008,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 1st day of April, 2008



notary public

Wert 5.112,92 €

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

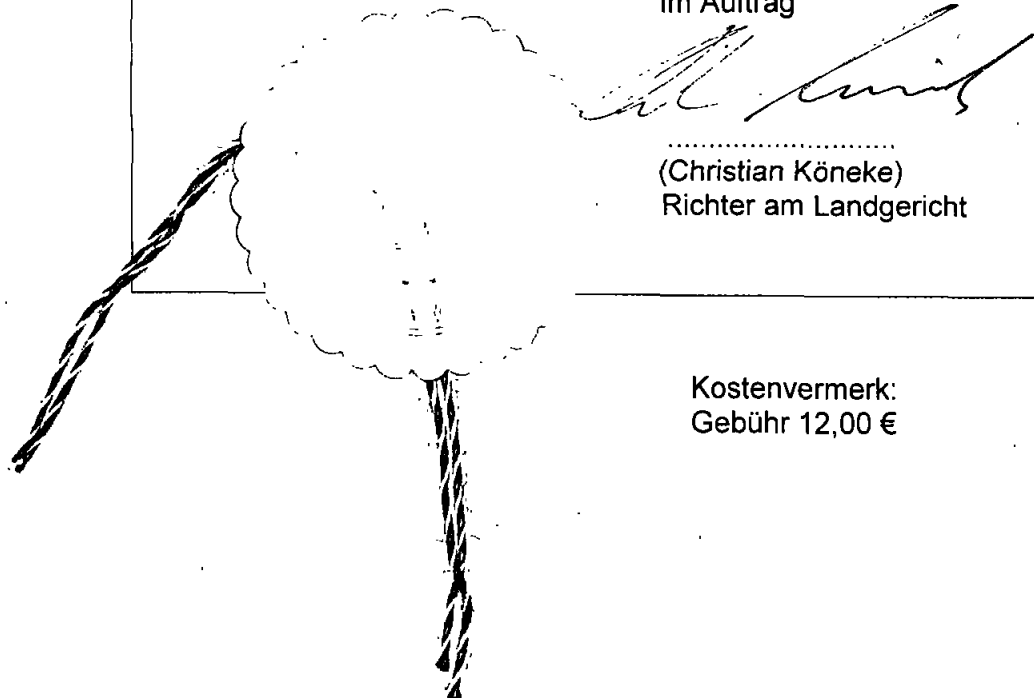
Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 3. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 483/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag

.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €



20

La presente traducción oficial No. 0104/09 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña a la Certificación Notarial No. 795/2008 en idioma inglés, en un DOCUMENTO DE CESIÓN.

APOSTILLA
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
2. Este documento público
3. está firmado por el Notario
4. Draxel-Fischer
5. en su calidad de Notario Público
6. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
7. en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

8. en Frankenthal (Pfalz)
9. el 3 de abril de 2008
10. por la Presidenta del Tribunal Regional
11. bajo el No. 91 Eb - 483/08
12. Sello/timbre

10. Firma
En representación:

(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

140718
COPIA DE LA APOSTILLA
DOCUMENTO DE CESIÓN
LAS FIRMAS DE LOS NOTARIOS

2009 OCT -6 P 12:53
JEFES DE LEYALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

NO ASUME
RESPONSABILIDAD
POR EL TEXTO

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

SELLO: PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL (PFALZ) *

Bogotá, D.C., 29 de septiembre de 2009


HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

21

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 10.05/09a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión marcado con el número 0000059046 por medio del cual se transfiere la invención titulada "*Espuma elástica de partículas basadas en mezclas de poliolefin/polímero de estireno*" a favor de **BASF SE**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania y domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania. Dado y firmado el 1 de abril de 2008 por todos los inventores mencionados en el documento de cesión.

Urk.R. Nr. 795/2008

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las firmas anteriores de

1. El señor Carsten **Schips**, domiciliado en Am Roß-sprung 17, 67342, Speyer, Alemania, a quién conozco personalmente,
2. El señor Klaus **Hahn**, domiciliado en Im Bügen 9, 67281 Kirchheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
3. El señor Georg **Gräsel**, domiciliado en Sternstraße 40, 67063 Ludwigshafen, Alemania, a quién conozco personalmente,
4. La señora Daniela **Longo**, domiciliada en Bonner Str. 47, 53721 Sieburg, Alemania, a quién conozco personalmente,
5. El señor Jens **Aßmann**, domiciliado en Hugo-Wolf-Str. 6, 68165 Mannheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
6. El señor Andreas **Gietl**, domiciliado en Kleinfeld-str. 20, 68165 Mannheim, Alemania, identificado por su tarjeta de identidad

DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

No. 647687352, expedida en la ciudad de Mannheim/Alemania el 12 de febrero de 2008,

son auténticas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 1 de abril de 2008

Sello de	Firma Ilegible
Oblea	Notario Público

(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y
certificado el 3 de abril de 2009 con el Nr. **91 Eb - 483/08**.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ\DVZ\ID-158932\WPCL002H\COLO 16452-841-038-8

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
REP. COLOMBIANA DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA
140777
D.F. Vargas
CUESTIONA PARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LOS DEBERES DE LA
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.
2003 OCT - 6 P.D. 52
NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

23

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/125250 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/18 (2006.01)
C08J 9/16 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/062774

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2008 (08.04.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07105953.9 11. April 2007 (11.04.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHIPS, Carsten [DE/DE]; Am Rösssprung 17, 67342 Speyer (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). GRÄSSEL, Georg [DE/DE]; Sternstrasse 40, 67063 Ludwigshafen (DE). LONGO, Daniela [DE/DE]; Bonner Strasse 47, 53721 Siegburg (DE). ASSMANN, Jens [DE/DE]; Hugo-Wolf-Strasse 6, 68165 Mannheim (DE). GIETL, Andreas [DE/DE]; Kleinfeldstrasse 20, 68165 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht



WO 2008/125250 A1

(54) Title: ELASTIC PARTICLE FOAM BASED ON POLYOLEFIN/STYRENE POLYMER MIXTURES

(54) Bezeichnung: ELASTISCHER PARTIKELSCHAUMSTOFF AUF BASIS VON POLYOLEFIN/STYROLPOLYMER-MISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic particle foams having cells with an average cell size in the range of 20 to 500 µm, wherein the cell membranes have a nanocellular or fibrous structure with pore or fiber diameters of less than 1500 nm. The invention also relates to a method for producing said particle foams.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Partikelschaumstoffe mit Zellen einer mittleren Zellgröße im Bereich von 20 bis 500 µm, in denen die Zellmembranen eine nanozelluläre oder faserförmige Struktur mit Poren- bzw. Faserdurchmessern unter 1500 nm aufweisen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

27

Elastischer Partikelschaumstoff auf Basis von Polyolefin/Styrolpolymer-Mischungen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Partikelschaumstoffe mit Zellen einer mittleren Zellgröße im Bereich von 20 bis 500 µm, in denen die Zellmembranen eine nanozellulären oder faserförmigen Struktur mit Poren- bzw. Faserdurchmesser unter 1500 nm aufweisen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.
- 10 Expandierbare Polymermischungen aus Styrolpolymeren, Polyolefinen und gegebenenfalls Lösungsvermittlern, wie hydrierte Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, sind beispielsweise aus DE 24 13 375, DE 24 13 408 oder DE 38 14 783 bekannt. Die daraus erhältlichen Schaumstoffe sollen gegenüber Schaumstoffen aus Styrolpolymeren bessere mechanischen Eigenschaften, insbesondere eine bessere Elastizität und eine
- 15 geringere Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen, sowie eine Unempfindlichkeit gegenüber Lösungsmitteln, wie Essigester und Toluol, aufweisen. Das Treibmittelhaltevermögen und die Verschäumbarkeit der expandierbaren Polymermischungen zu niedrigen Dichten sind für die Verarbeitung jedoch nicht ausreichend.
- 20 Die WO 2005/056652 beschreibt Partikelschaumstoffformteile mit einer Dichte im Bereich von 10 bis 100 g/l, die durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, thermoplastischen Polymergranulaten erhältlich sind. Die Polymergranulate enthalten Mischungen aus Styrolpolymeren und anderen thermoplastischen Polymeren und können durch Schmelzeimprägnierung und anschließender
- 25 Druckunterwassergranulierung erhalten werden.

Des Weiteren sind elastische Partikelschaumstoffe aus expandierbaren Interpolymerpartikeln bekannt (z. B. US 2004/0152795 A1). Die Interpolymeren sind durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Polyolefinen in wässriger Suspension erhältlich

30 und bilden ein Interpenetrierendes Netzwerk aus Styropolymeren und Olefinpolymeren. Aus den expandierbaren Polymerpartikeln diffundiert das Treibmittel jedoch schnell heraus, so dass sie bei tiefen Temperaturen gelagert werden müssen und nur eine kurze Zeit eine ausreichende Verschäumbarkeit aufweisen.

35 Die WO 2005/092959 beschreibt nanoporöse Polymerschaumstoffe, die aus treibmittelhaltigen, mehrphasigen Polymermischungen mit Domänen im Bereich von 5 bis 200 nm erhältlich sind. Bevorzugt bestehen die Domänen aus einem durch Emulsionspolymerisation erhältlichen Kern-Schale-Teilchen, in denen die Löslichkeit des Treibmittels mindestens doppelt so hoch ist, als in den angrenzenden Phasen.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, expandierbare, thermoplastische Polymerpartikel mit geringem Treibmittelverlust und hohem Expansionsvermögen bereitzu-

stellen, die zu Partikelschaumstoffen mit hoher Steifigkeit und gleichzeitig guter Elastizität verarbeitbar sind, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Demgemäß wurden die oben beschriebenen thermoplastischen Partikelschaumstoffe
5 gefunden.

Die thermoplastischen Partikelschaumstoffe weisen bevorzugt Zellen einer mittleren Zellgröße im Bereich von 50 bis 250 µm und eine nanozelluläre Struktur oder eine faserförmig verstreckte, disperse Phasenstruktur in den Zellwänden der thermoplastischen Partikelschaumstoffe mit einem mittleren Poren- bzw. Faserdurchmesser im
10 Bereich von 10 bis 1000 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 500 nm auf.

In der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme (TEM) ist die Zellstruktur mit nanozellulären Zellwänden und Stegen zu erkennen. Figur 1 zeigt einen Schnitt
15 durch die Zellen eines erfindungsgemäßen thermoplastischen Partikelschaumstoffes. Figur 2 zeigt einen 10-fach vergrößerten Ausschnitt aus der in Figur 1 gezeigten Zellstruktur mit einer nanozellulären Zellwand.

Die Polymermatrix der thermoplastischen Partikelschaumstoffe bestehen bevorzugt
20 aus einer kontinuierlichen, Styrolpolymer-reichen Phase und eine dispersen Polyolefin-reichen Phase.

Besonders bevorzugt enthalten die thermoplastischen Partikelschaumstoffen eine Polymermatrix aus

- 25 A) 45 bis 98,9 Gew.-%, insbesondere 55 bis 89,9 Gew.-% eines Styrolpolymeren, insbesondere Polystyrol,
B) 1 bis 45 Gew.-%, insbesondere 4 bis 37 Gew.-% eines Polyolefins, insbesondere Polyethylen und
C) 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-% eines hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren.
30

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Partikelschaumstoffe können durch ein Verfahren erhalten werden, bei dem man

- 35 a) eine Polymermischungen mit einer kontinuierlichen und einer dispersen Phase durch Mischen zweier unverträglicher thermoplastischer Polymeren und gegebenenfalls einem Verträglichkeitsvermittler herstellt,
b) diese Mischungen mit einem Treibmittel imprägniert und zu expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel granuliert,
c) die expandierbaren, thermoplastischen Polymerpartikel zu Schaumstoffpartikeln
40 vorschäumt, und
d) die vorgeschäumten Schaumstoffpartikel in einer Form mit Heißluft oder Wasserdampf bei einem Verarbeitungsdruck, der so niedrig gewählt wird, dass die

26

nanozelluläre oder faserförmige Struktur in den Zellmembranen erhalten bleibt und üblicherweise im Bereich von 1,5 bis 2,3 bar liegt, zu Partikelschaumstoffformteilen verschweißt.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform kann in Stufe b) die Polymermischung auch zuerst granuliert und die Granulate anschließend in wässriger Phase unter Druck und erhöhter Temperatur mit einem Treibmittel zu expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel nachimprägniert werden. Diese können anschließend nach Abkühlen unter die Schmelzetemperatur der Polymermatrix isoliert oder direkt durch Druckentspannung
10 als vorgeschäumten Schaumstoffpartikeln (Stufe c) erhalten werden.

- Es ist aus dem Bereich der mehrphasigen Polymersysteme bekannt, dass die meisten Polymere nicht oder nur geringfügig miteinander mischbar sind (Flory), so dass es je nach Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung zur Entmischung in jewei-
15 lige Phasen kommt. Werden unverträgliche Polymere kovalent miteinander verknüpft, so findet die Entmischung nicht auf makroskopischer, sondern lediglich auf mikroskopischer Ebene statt, d.h. auf der Längenskala der einzelnen Polymerkette. In diesem Fall spricht man daher von Mikrophasenseparation. Daraus resultieren eine Vielzahl von mesoskopischen Strukturen, z.B. lamellare, hexagonale, kubische und bikontinuierliche
20 Morphologien, die eine starke Verwandtschaft mit lyotropen Phasen aufweisen.

- Die Polymermischung mit einer kontinuierlichen und einer dispersen Phase kann durch Mischen von zwei unverträglichen thermoplastischen Polymeren, beispielsweise in einem Extruder, hergestellt werden.

- 25 Die Polymermischung enthält bevorzugt 45 bis 98,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 89,9 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren A), insbesondere Styrolpolymeren wie Standard (GPPS)- oder Schlagzähpolystyrol (HIPS) oder Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) oder Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS). Besonders bevorzugt werden Standard-Polystyroltypen mit gewichtsmittleren Molekulargewichten im Bereich von 120.000 bis 300.000 g/mol und einer Schmelzevolumenrate MVR (200°C/5 kg) nach ISO 113 im Bereich von 1 bis 10 cm³/10 min, beispielsweise PS 158 K, 168 N oder 148 G der BASF Aktiengesellschaft. Zur Verbesserung der Verschweißung der Schaumstoffpartikel bei der Verarbeitung zum Formteil können leichtfließende Typen, beispielsweise Empera® 156L (Innovene) zugesetzt werden
30 35

- Als weitere Komponente B) enthält die Polymermischung bevorzugt 1 bis 45 Gewichtsprozent, insbesondere 4 bis 37 Gew.-% eines mit dem thermoplastischen Polymeren A) unverträglichen, ebenfalls thermoplastischen Polymeren B). Als Polymer B) wird
40 bevorzugt ein Polyolefin, z. B. Homo- oder Copolymerer von Ethylen und/oder Propylen, insbesondere Polyethylen verwendet, insbesondere wenn als Polymer A) ein Styrolpolymer eingesetzt wird. Als Polypropylene kommen insbesondere Spritzgusstypen,

27

wie Adstif® RA 748 T oder Schlagzähtypen wie Clyrell® EM 2484 der Firma Basell in Betracht. Als Polyethylene kommen kommerziell erhältliche Homopolymere aus Ethylen, wie PE-LD (Spritzgusstypen), -LLD, -HD, oder Copolymere aus Ethylen und Propylen (z. B. Moplen® RP220 und Moplen® RP320 der Basell), Ethylen und Okten (Engage®) oder Ethylen und Vinylacetat (EVA), Polyethylenacrylate (EA), wie Surlyn®-Typen 1901 und 2601 von DuPont oder Ethylen-Butylen-Acrylate (EBA) wie Lucofin® 1400 HN, 1400 HM von Lucobit AG in Frage. Der Schmelzevolumenindex MVI (190°C/2,16 kg) der Polyethylene liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 40 g/10 min, die Dichte im Bereich von 0,86 bis 0,97 g/cm³, bevorzugt im Bereich von 0,91 bis 0,95 g/cm³. Außerdem können Abmischungen mit Polyisobuten (PIB)(z. B. Oppanol® B150 der BASF Aktengesellschaft) eingesetzt werden.

Mit geringerem Anteil an Polyolefin nimmt das Treibmittelhaltevermögen deutlich zu. Damit werden die Lagerfähigkeit und die Verarbeitbarkeit der expandierbaren, thermoplastischen Polymerpartikel deutlich verbessert. Im Bereich von 4 bis 20 Gew.-% Polyolefin als Polymer B) erhält man expandierbare thermoplastische Polymerpartikel mit langer Lagerfähigkeit, ohne dass sich die elastischen Eigenschaften des daraus hergestellten Partikelschaumstoffs verschlechtern. Dies zeigt sich beispielsweise in einem geringern Verformungsrest ϵ_{rest} im Bereich von 25 bis 35 %.

Zur gezielten Einstellung der gewünschten Morphologie werden üblicherweise Verträglichkeitsvermittler (Komponente C) in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Polymermatrix, eingesetzt.

Der Verträglichkeitsvermittler führt zu einer verbesserten Haftung zwischen der Polyolefin-reichen und der Polystyrol-reichen Phase und verbessert die Elastizität des Schaumstoffs schon in geringen Mengen deutlich gegenüber herkömmlichen EPS-Schaumstoffen. Untersuchungen zur Domänengröße der Polyolefin-reichen Phase zeigten, dass der Verträglichkeitsvermittler durch Reduktion der Grenzüflächenspannung kleine Tröpfchen stabilisiert. Die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schnittes durch ein treibmittelhaltiges, expandierbares Polystyrol/Polyethylen zeigt disperse Polyethylendomänen in der Polystyrolmatrix.

Hierfür eignen sich beispielsweise hydrierte oder unhydrierte Styrol-Butadien- oder Styrol-Isopren-Blockcopolymere. Der Gesamtdiengehalt liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 50 Gew.-%, der Gesamtstyrolgehalt liegt entsprechend bevorzugt im Bereich von 40 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 70 Gew.-%.

Geeignete Styrol-Butadien-Blockcopolymere, welche aus mindestens zwei Polystyrolblöcken S und mindestens einem Styrol-Butadien-Copolymer-Block S/B bestehen,

sind beispielsweise sternförmig verzweigte Blockcopolymere, wie sie in EP-A 0654488 beschrieben sind.

Des Weiteren eignen sich Blockcopolymere mit mindestens zwei Hartblöcken S₁ und S₂ aus vinylaromatischen Monomeren mit mindestens einem dazwischen liegenden statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dien, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer beträgt und der 1,2-Vinylgehalt im Weichblock B/S unter 20 % beträgt, wie sie in WO 00/58380 beschrieben sind.

10

Als Verträglichkeitsvermittler sind auch lineare Styrol-Butadien-Blockcopolymere der allgemeinen Struktur S-(S/B)-S mit ein oder mehreren, zwischen den beiden S-Blöcken liegenden, eine statische Styrol/Butadien-Verteilung aufweisenden Blöcken (S/B)_{random} geeignet. Solche Blockcopolymeren sind durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines polaren Cosolvens oder eines Kaliumsalzes erhältlich, wie beispielsweise in WO 95/35335 bzw. WO 97/40079 beschrieben.

15

Als Vinylgehalt wird der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen der Dieneinheiten, bezogen auf die Summe der 1,2-, 1,4-cis und 1,4-trans-Verknüpfungen verstanden. Der 1,2-Vinylgehalt im Styrol-Butadien-Copolymerblock (S/B) liegt bevorzugt unter 20 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 18%, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 16 %.

20

Als Verträglichkeitsvermittler werden bevorzugt Styrol-Butadien-Styrol (SBS) Dreiblockcopolymere mit einem Butadiengehalt von 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, welche hydriert oder nicht hydriert sein können, verwendet. Diese sind beispielsweise unter der Bezeichnung Styroflex® 2G66, Styrolux® 3G55, Styroclear® GH62, Kraton® D 1101, Kraton® G 1650, Kraton® D 1155, Tuftec® H1043 oder Europren® SOL 6414 im Handel. Dabei handelt es sich um SBS-Blockcopolymere mit scharfen Übergängen zwischen B- und S-Blöcken. Eine Verbesserung der Verträglichkeit kann zusätzlich durch Hydrieren der Butadienblöcke erreicht werden, z. B. Kraton® G Typen.

25

Des weiteren können der mehrphasigen Polymermischung Additive, Keimbildner, Weichmacher, Flammenschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, Füllstoffe oder Cotreibmittel in Mengen zugesetzt werden, die die Domänenbildung und daraus resultierende Schaumstoffstruktur nicht beeinträchtigen.

35

Als Keimbildner oder Nukleierungsmittel können beispielsweise Polyolefinwachse oder Talkum zusätzlich in Mengen von 0 bis 5, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Polymeren A) bis C) gegeben werden.

40

29

Als Treibmittel (Komponente D) wird in Stufe b) bevorzugt 1 bis 15 Gewichtsprozent, bevorzugt 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polymermischung A) bis C), eines physikalischen Treibmittels, wie aliphatischen C₃ bis C₈-Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen, Ethern oder halogenierten Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan oder iso-Hexan eingesetzt.

Geeignete Cotreibmittel sind solche mit einer geringeren Selektivität der Löslichkeit für die Domänen bildenden Phase, beispielsweise Gase wie CO₂, N₂, Fluorkohlenwasserstoffe oder Edelgase. Diese werden bevorzugt in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Stufe a) ein thermoplastisches, die kontinuierliche Phase bildenden Polymer A), beispielsweise Polystyrol, in einem Zweiwellen-Extruder aufgeschmolzen und zur Bildung der Polymermischung mit einem die disperse Phase bildenden Polymer B) und gegebenenfalls Verträglichkeitsvermittler C) vermischt wird und anschließend die Polymerschmelze in Stufe b) durch eine oder mehrere statische und/oder dynamischen Mischelemente gefördert und mit dem Treibmittel imprägniert wird. Die treibmittelbeladene Schmelze kann anschließend durch eine entsprechende Düse zu Schaumstoffplatten, -strängen oder -Partikeln extrudiert und geschnitten werden.

Mittels Unterwassergranulierung (UWG) kann die aus der Düse austretende Schmelze auch direkt zu expandierbaren oder gezielt angeschäumten Polymerpartikeln geschnitten werden. Die Einstellung des geeigneten Gegendrucks und einer geeigneten Temperatur im Wasserbad des UWG ermöglicht somit eine gezielte Herstellung von Schaumstoffpartikeln zu ermöglichen.

Zur Herstellung der expandierbaren Polymerpartikel wird die Unterwassergranulierung in der Regel bei Drücken im Bereich von 1,5 bis 10 bar durchgeführt. Die Düsenplatte weist in der Regel mehrere Nester mit mehreren Löchern auf. Bei einem Lochdurchmesser im Bereich von 0,2 bis 1 mm erhält man expandierbare Polymerpartikel mit der bevorzugten mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,5 bis 1,5 mm. 0,8 mm. Expandierbare Polymerpartikel mit enger Partikelgrößenverteilung und einem mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 0,6 bis 0,8 mm führen zu einer besseren Ausfüllung des Formteilautomaten mit filigranere Formteilgestaltung. Des Weiteren wird dadurch eine bessere Formteiloberfläche erreicht mit weniger Zwickelvolumen.

Bevorzugt werden die erhaltenen runden oder ovalen Partikel auf einen Durchmesser im Bereich von 0,2 bis 10 mm aufgeschäumt. Ihre Schüttdichte liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 100 g/l.

Der mittlere Durchmesser der dispersen Phase der in Stufe a) hergestellten Polymermischung liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 2000 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 1500 nm.

- 5 Eine bevorzugte Polymermischungen in Stufe a) wird durch Mischen von
- A) 45 bis 98,9 Gewichtsprozent, insbesondere 55 bis 89,9 Gew.-% eines Styrolpolymeren, insbesondere Polystyrol,
 - B) 1 bis 45 Gewichtsprozent, insbesondere 4 bis 37 Gew.-% eines Polyolefins, insbesondere Polyethylen und
 - 10 C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 3 bis 8 Gew.-% eines hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren hergestellt.

Gegenstand der Erfindung sind auch die in Stufe b) als Zwischenprodukte erhältlichen expandierbaren, thermoplastischen Polymerpartikel, die eine Polymermatrix enthalten

- 15 aus
- A) 45 bis 98,9 Gewichtsprozent, insbesondere 55 bis 89,9 Gew.-% eines Styrolpolymeren, insbesondere Polystyrol,
 - B) 1 bis 45 Gewichtsprozent, insbesondere 4 bis 37 Gew.-% eines Polyolefins, insbesondere Polyethylen und
 - 20 C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% eines hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, wobei die Summe aus A) bis C) 100 Gew.-% ergibt, und zusätzlich
 - D) 1 bis 15 Gewichtsprozent, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymermatrix, eines Treibmittels,
 - 25 E) 0 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-% eines Nukleierungsmittels.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichtet werden.

- 30 Die Verschweißung der vorgeschäumten Schaumstoffperlen zum Formteil und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften werden insbesondere durch Beschichtung der expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel mit einem Glycerinsearar verbessert. Besonders bevorzugt wird eine Beschichtung aus 50 bis 100
- 35 Gew.-% Glycerintristearat (GTS), 0 bis 50 Gew.-% Glycerinmonostearat (GMS) und 0 bis 20 Gew.-% Kieselsäure verwendet.

- Die erfindungsgemäßen expandierbaren, thermoplastischen Polymerpartikel können mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von
- 40 8 bis 200 kg/m³, bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 kg/m³ vorgeschäumt und anschließend in einer geschlossenen Form zu Schaumstoffformkörpern verschweißt werden.

31

Beispiele

Einsatzstoffe:

5

Komponente A: Polystyrol PS 158K der BASF SE

Komponente B: Polyethylen

B1: PE-LLD (LL1201 XV, Exxon Mobile, Dichte 0,925 g/L, MVI = 0,7 g/10 min,

10 Schmelzpunkt 123°C)

B2: PE-LLD (LL1001 XV, Exxon Mobile, Dichte 0,918 g/L, MVI = 1,0 g/10 min, Schmelzpunkt 120°C))

Komponente C:

15 C: Styrolux® 3G55, Styrol-Butadien-Blockcopolymer der BASF SE,

Komponente D: Treibmittel: Pentan S (20% iso-Pentan, 80% n-Pentan)

Nukleierungsmittel: Talkum (HP 320, Omyacarb)

20

Beispiel 1

In einem Zweischnellenextruder der Firma Leitritz ZSK 18 wurden 22 Gew. % PE-LLD (LL1201 XV, Exxon Mobile) mit 69,6 Gew. % Polystyrol (PS 158K, BASF) und 4 Gew. % SBS-Blockcopolymer (Styrolux® 3G55, BASF) bei 220-240°C aufgeschmolzen. Anschließend wurde die Polymerschmelze mit 8 Gew. % s-Pentan, bezogen auf die Polymermatrix, beladen. Danach wurde die Polymerschmelze in zwei statischen Mixern homogenisiert und auf 180°C abgekühlt. Zu dem treibmittelbeladenen Hauptschmelzestrom wurde über einen Seitenextruder 2,2 Gew. % Talkum (HP 320, Omyacarb), bezogen auf die Polymermatrix, als Nukleierungsmittel in Form eines Batches mit 2,2 Gew.-% Polystyrol PS 158 K zugegeben. Nach Homogenisierung über zwei weitere statische Mischer wurde die Schmelze durch eine beheizte Lochplatte extrudiert (4 Löcher mit 0,65 mm Bohrung und 280°C Lochplattentemperatur). Der Polymerstrang wurde mittels Unterwassergranulierung abgeschlagen (12 bar Unterwasserdruck, 45°C Wassertemperatur), so dass ein treibmittelbeladenes Minigranulat mit enger Teilchengrößenverteilung ($d' = 1,2$ mm) erhalten wurde.

Das treibmittelhaltige Granulat wurde in einem EPS-Vorschäumer zu Schaumperlen geringer Dichte (15-25 g/L vorgeschäumt) und in einem EPS-Formteilautomaten bei einem Überdruck von 0,7 – 1,1 bar zu Formteilen verarbeitet.

Beispiele 2 und 3 und Vergleichsversuch

Analog Beispiel 1 wurden expandierbare Thermoplastmischungen mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung in Gewichtsanteilen hergestellt. Die Dichte und Zellzahl der Schaumstoffpartikel nach dem vorschäumen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Der Treibmittelgehalt des Minigranulats (Gew.-%) wurde sofort nach der Herstellung und nach 7 Tagen Lagerung auf Filterpapier bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mittels GC-Analyse bestimmt.

An den Formteilen wurden verschiedene mechanische Messungen durchgeführt um die Elastifizierung des Schaumstoffs nachzuweisen. Tabelle 3 zeigt den Verformungsrest ϵ_{rest} der Schaumstoffformteile, ermittelt aus der Einfachhysterese bei 75% Stauchung (Vorschub 5mm/min) nach ISO 3386-1. Der Verformungsrest ϵ_{rest} ist der prozentuale Anteil nach 75% Stauchung, der zur Ursprungshöhe des gestauchten Körpers fehlt. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen wird im Vergleich zum reinen EPS eine deutliche Elastifizierung beobachtet, die an dem sehr hohen Rückstellungsvermögen erkennbar ist.

In der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme (TEM) ist die Zellstruktur (Figur 1) mit nanozellulären Zellwänden und Stegen (Figur 2) zu erkennen, die zu der Elastifizierung beitragen. Die Poren liegen dabei in der Größenordnung von 200 bis 500 nm und entsprechen der PE-Domänen des treibmittelbeladenen Minigranulats.

Tabelle 1: Zusammensetzung der expandierbaren Thermoplastmischungen (Gewichtsanteile)

	V	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
PS 158K	97,8	71,8	59,8	46,8
PE		22	33	44
3G55		4	6	8
Talkum	2,2	2,2	2,2	2,2
Treibmittelgehalt (s-Pentan)	6,8	6,5	6,5	8,2
Treibmittelgehalt (s-Pentan) nach 7 Tagen	5,7	4,8	4	3

Tabelle 2: Eigenschaften der Schaumstoffpartikel

	V	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
Dichte [kg/m³]	18	18	23	26
Zellzahl [1/mm]	11,6	4,5	6,0	6,8

Tabelle 3: Verformungsrest ϵ_{rest} der Schaumstoffformteile bei 75% Stauchung

5

Verarbeitungsdruck	V	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 3
0,8 bar	60	23	32	
0,9 bar	59	26	33	
1,0 bar	58	28	49	
1,1 bar	60	60	55	55

Beispiele 4 und 5

- 10 Zur Verbesserung der Verschweißung der Schaumstoffpartikel, wurde auf die Oberfläche des treibmittelhaltigen Granulates aus Beispiel 1 in einem Lödige-Mischer 0,3 Gew. % eines Beschichtungsmittels aufgetrommelt. Nach einer Einwirkzeit von 4 Stunden wurde das beschichtete, treibmittelhaltige Granulat wie in Beispiel 1 vorgeschäumt und zu Formteilen verschweißt.
- 15 Als Beschichtungskomponenten wurden für Beispiel 4 Glycerintristearat (GTS) und für Beispiel 5 eine Mischung aus 60 Gew.-% GTS, 30 Gew.-% Glycerinmonostearat (GMS) und 10 Gew.-% Kieselsäure verwendet. Das Beschichtungsmittel hatte einen positiven Effekt auf die Verschweißung der vorgeschäumten Schaumstoffperlen zum Formteil. Die Biegefestigkeit der nach Beispiel 4 und 5 erhaltenen Formteile konnte auf
- 20 220 bzw. 227 KPa gegenüber 150 kPa der aus den unbeschichteten Granulaten nach Beispiel 1 erhaltenen Formteile, erhöht werden.

Beispiele 6 bis 12

- 25 In einem Zweischnellenextruder der Firma Leitritz ZSK 18 wurden die Komponenten A bis C bei 220-240°C / 130 bar aufgeschmolzen. Anschließend wurde in die Polymerschmelze 8 Gewichtsanteile Pentan S (20% iso-Pentan, 80% n-Pentan) als Treibmittel gedrückt und über zwei statische Mischer homogen in die Polymerschmelze eingearbeitet. Danach wurde über einen Kühler die Temperatur auf 180°-185°C reduziert. Zu
- 30 dem treibmittelbeladenen Hauptschmelzestrom wurde über einen Seitenextruder 2,2 Gewichtsanteile Talkum (HP 320, Omyacarb) als Nukleierungsmittel in Form eines 50 Gew.-%igen Polystyrol-Batches zudosiert. Nach Homogenisierung über zwei weitere statische Mischer wurde die Schmelze mit 4 kg/h durch eine beheizte Lochplatte extru-

- diert (4 Löcher mit 0,65 mm Bohrung und 280°C Lochplattentemperatur). Der Polymerstrang wurde mittels Unterwassergranulierung abgeschlagen (12 bar Unterwasserdruck, 45°C Wassertemperatur), so dass ein treibmittelbeladenes Minigranulat mit enger Teilchengrößenverteilung ($d' = 1,1$ mm) erhalten wurde. Die Gewichtsanteile der
- 5 Komponenten A bis C) sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Beispiele 13:

- 10 In einem Zweischnellenextruder der Firma Leitritz ZE 40 wurden die Komponenten A bis C bei 240 - 260°C / 140 bar aufgeschmolzen und mit 2,2 Gewichtsanteilen Talkum (HP 320, Omyacarb) als Nukleierungsmittel versetzt. Anschließend wurde in die Polymerschmelze mit 8 Gewichtsanteilen Pentan S (20% iso-Pentan, 80% n-Pentan) als Treibmittel gedrückt und über zwei statische Mischer homogen in die Polymerschmelze eingearbeitet. Danach wurde über einen Kühler die Temperatur auf 180°-195°C reduziert.
- 15 Nach weiterer Homogenisierung über zwei weitere statische Mischer, wurde die Polymerschmelze mit 50 kg/h durch eine auf 240 - 260°C temperierte Lochplatte bei 200 - 220 bar gedrückt (0,6 mm Lochdurchmesser mit 7 Nester x 7 Löcher oder 0,4 mm Lochdurchmesser mit 7 Nester x 10 Löcher). Der Polymerstrang wurde mittels Unterwassergranulierung abgeschlagen (11-10 bar Unterwasserdruck bei 40°C-50°C Wassertemperatur), so dass ein treibmittelbeladenes Minigranulat mit enger Teilchengrößenverteilung ($d' = 1,1$ mm bei 0,6 mm Lochdurchmesser und 0,8 mm bei 0,4 mm Lochdurchmesser) erhalten wurde. Die Gewichtsanteile der Komponenten A bis C) sind in Tabelle 4 zusammengestellt.
- 20
- 25 Das treibmittelhaltige Granulat wurde in einem EPS-Vorschäumer zu Schaumstoffperlen geringer Dichte (15-25 g/L vorgeschäumt) und in einem EPS-Formteilautomaten bei einem Überdruck von 0,7 - 1,1 bar zu Formteilen verarbeitet.
- An den Formteilen wurden verschiedene mechanische Messungen durchgeführt um die Elastifizierung des Schaumstoffs nachzuweisen. Tabelle 4 zeigt den Verformungsrest ϵ_{rest} der Schaumstoffformteile, ermittelt aus der Einfachhysterese bei 75% Stauchung (Vorschub 5mm/min) nach ISO 3386-1. Der Verformungsrest ϵ_{rest} ist der prozentuale Anteil nach 75% Stauchung, der zur Ursprungshöhe des gestauchten Körpers fehlt. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen wird im Vergleich zum reinen EPS eine
- 30
- 35 deutliche Elastifizierung beobachtet, die an dem sehr hohen Rückstellungsvermögen erkennbar ist.
- In der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahme (TEM) ist die disperse Verteilung des Polyethylens im treibmittelhaltigen Minigranulat zu erkennen, die nach dem Verschäumen zur Elastifizierung im Schaumstoff beitragen. Die PE-Domänen des des treibmittelbeladenen Minigranulats liegen dabei in der Größenordnung von 200 bis 1000 nm.
- 40

35

Als Beschichtungskomponenten wurde 70 Gew.-% Glycerintristearat (GTS) und 30 Gew.-% Glycerinmonostearat (GMS) verwendet. Das Beschichtungsmittel hatte einen positiven Effekt auf die Verschweißung der vorgeschäumten Schaumstoffperlen zum Formteil. Die Biegefestigkeit auf 250 bzw. 310 KPa gegenüber 150 kPa der aus den unbeschichteten Granulaten erhaltenen Formteile, erhöht werden.

Die kleinen Partikelgrößen 0,8 mm zeigten eine Verbesserung bei der Verarbeitbarkeit zum Formteil bezüglich Entformzeiten und Füllverhalten des Werkzeugs. Zusätzlich wurde die Formteiloberfläche homogener als bei Partikeln mit 1,1 mm Durchmesser.

Tabelle 4: Zusammensetzung der expandierbaren Polymerpartikel (EPS) in Gewichtsanteilen und Eigenschaften der Schaumstoffformteile

Beispiel	6	7	8	9	10	11	12	13
Zusammensetzung der expandierbaren Partikel								
Komponente A)	48	61	74	76,9	89,2	93	95,2	76,9
Komponente B1) -	44	33	22	19,6	9,1	6,2	4,1	
Komponente B2)								19,6
Komponente C)	8	6	4	3,5	1,7	1	0,8	3,5
Eigenschaften des Schaumstoffformteils								
Schaumstoffdichte [g/L]	27,5	25,3	20,2	20,0	19,9	20,1	20,4	20,1
Minimale Dichte [g/L]	23,9	21,7	16,7	17,0	15,5	15,0	14,5	17,0
Druckfestigkeit 10% [kPa]	84	97	97	96	98	93	93	91
Biegefestigkeit [kPa]	180	230	223	261	230	226	236	296
Biegearbeit [Nm]	2,1	5,8	3,4	3,9	3,7	3,2	2,8	4,0
Verformungsrest [%]	55	44	28	30	31	28	29	31

Patentansprüche

1. Thermoplastische Partikelschaumstoffe mit Zellen einer mittleren Zellgröße im Bereich von 20 bis 500 µm, dadurch gekennzeichnet dass die Zellmembranen eine nanozelluläre oder faserförmige Struktur mit Poren- bzw. Faserdurchmessern unter 1500 nm aufweisen.
5
2. Thermoplastische Partikelschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass der mittlere Poren- bzw. Faserdurchmesser der nanozellulären oder faserförmigen Struktur im Bereich von 10 bis 1000 nm liegt.
10
3. Thermoplastische Partikelschaumstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet dass die Polymermatrix aus einer kontinuierlichen, Styrolpolymerreichen Phase und einer dispersen Polyolefinen-reichen Phase besteht.
15
4. Thermoplastische Partikelschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix aus
 - A) 45 bis 98,9 Gewichtsprozent Styrolpolymer,
 - B) 1 bis 45 Gewichtsprozent Polyolefin und
 - 20 C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren besteht.
5. Expandierbare, thermoplastische Polymerpartikel, enthaltend eine Polymermatrix aus
 - A) 45 bis 98,9 Gewichtsprozent Styrolpolymer,
 - B) 1 bis 45 Gewichtsprozent Polyolefin und
 - 25 C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, wobei die Summe aus A) bis C) 100 Gew.-% ergibt, und zusätzlich
 - 30 D) 1 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polymermatrix, eines Treibmittels.
6. Expandierbare, thermoplastische Polymerpartikel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Beschichtung, enthaltend ein Glycerinstearat, aufweisen.
35
7. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Partikelschaumstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - 40 a) eine Polymermischungen mit einer kontinuierlichen und einer dispersen Phase durch Mischen zweier unverträglicher thermoplastischen Polymeren herstellt,

37

- b) diese Mischungen mit einem Treibmittel imprägniert und zu expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel granuliert,
 - c) die expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel zu Schaumstoffpartikeln vorschäumt, und
 - 5 d) die vorgeschäumten Schaumstoffpartikel in einer Form mit Heißluft oder Wasserdampf bei einem Verarbeitungsdruck, der so niedrig gewählt wird, dass die nanozelluläre oder faserförmigen Struktur in den Zellmembranen erhalten bleibt, zu Partikelschaumstoffformteilen verschweißt.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Partikelschaumstoffen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) eine Polymermischungen mit einer kontinuierlichen und einer dispersen Phase durch Mischen zweier unverträglicher thermoplastischen Polymeren hergestellt,
 - 15 b) diese Mischungen granuliert und in wässriger Phase unter Druck und erhöhter Temperatur mit einem Treibmittel zu expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel nachimprägniert,
 - c) die expandierbaren thermoplastischen Polymerpartikel zu Schaumstoffpartikeln vorschäumt, und
 - 20 d) die vorgeschäumten Schaumstoffpartikel in einer Form mit Heißluft oder Wasserdampf bei einem Verarbeitungsdruck, der so niedrig gewählt wird, dass die nanozelluläre oder faserförmigen Struktur in den Zellmembranen erhalten bleibt, zu Partikelschaumstoffformteilen verschweißt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Durchmesser der dispersen Phase der Polymermischung im Bereich von 1 bis 1500 nm liegt.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischungen in Stufe a) durch Mischen von
- A) 45 bis 98,9 Gewichtsprozent Styrolpolymer,
 - B) 1 bis 45 Gewichtsprozent Polyolefin und
 - C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren hergestellt wird.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) 1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Polymermischung, eines C₃ bis C₈-Kohlenwasserstoffes als Treibmittel eingesetzt wird.

1/1

5

10

15

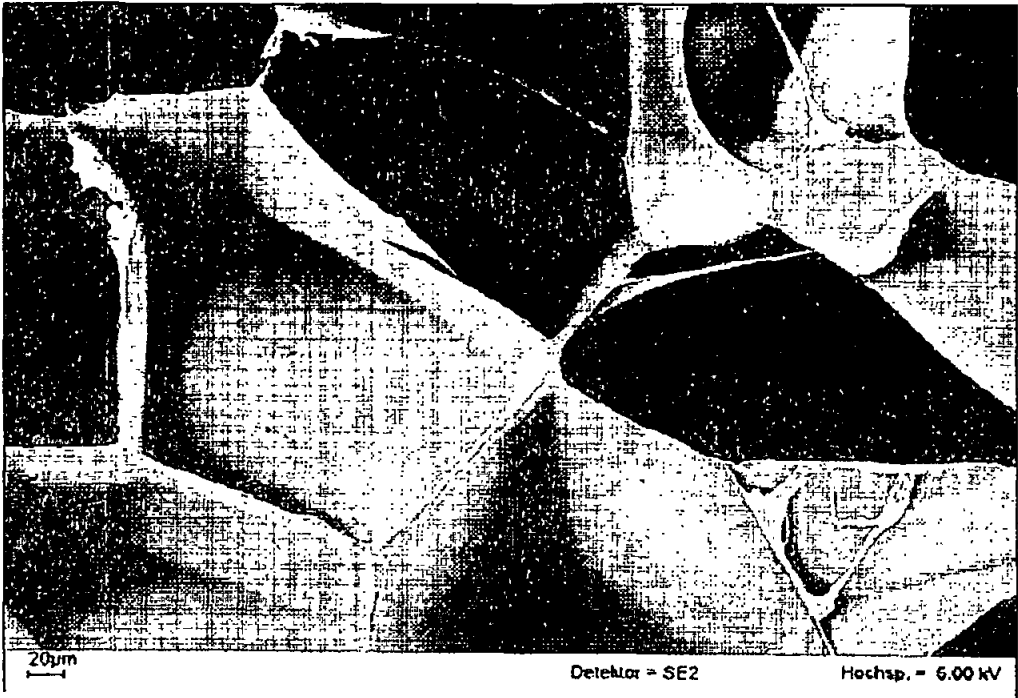


Fig. 1.

20

25

30

35

40

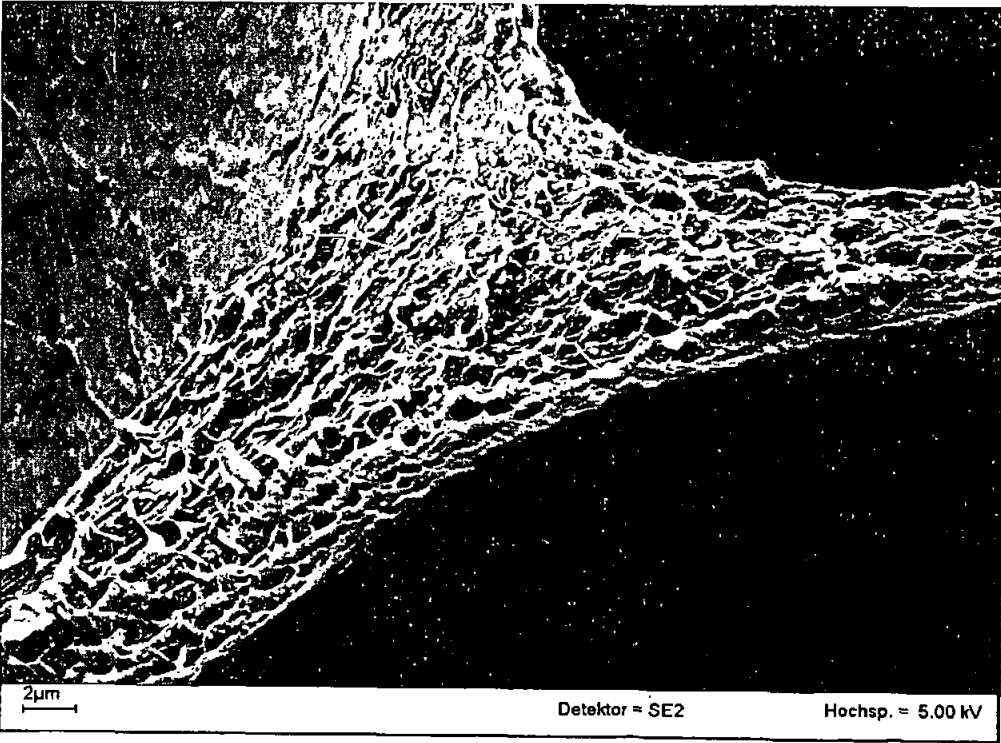


Fig. 2.

PF 59046

Espuma elástica de partículas basada en mezclas de poliolefina/polímero de estireno

Descripción

- 5 La invención se refiere a espumas termoplásticas de partículas con células de un tamaño de célula medio de 20 a 500 μm , en las que las membranas celulares presentan una estructura nanocelular o fibrosa con diámetros de poros o bien fibra por debajo de 1500 nm, así como un procedimiento para su obtención.
- 10 Mezclas de polímeros expandibles a partir de polímeros de estireno, poliolefinas y, opcionalmente, solubilizantes, como por ejemplo, copolímeros de bloques hidrogenados de estireno-butadieno se conocen, por ejemplo, de la DE 24 13 375, DE 24 13 408 o la DE 38 14 783. Las espumas obtenidas a partir de las mismas tienen supuestamente mejores propiedades mecánicas en comparación con espumas de
- 15 polímeros de estireno, especialmente, una mejor elasticidad y una menor fragilidad a bajas temperaturas, así como una menor sensibilidad frente a solventes, tales como éster acético y tolueno. Sin embargo, la capacidad retenedora del agente de expansión y la expandibilidad de las mezclas poliméricas a bajas densidades son insatisfactorias para la transformación.

20

La WO 2005/056652 describe piezas moldeadas de espumas particulares con una densidad en el margen de 10 a 100 g/l, que se obtienen soldando partículas de espuma preespumadas de granulados de polímeros termoplásticos expandibles. Los granulados poliméricos contienen mezclas de polímeros de estireno y otros polímeros

PF59046

2

termoplásticos y pueden ser preparados mediante impregnación de masa fundida seguida de un peletizado bajo el agua bajo presión.

Además, se conocen espumas elásticas particulares con partículas interpoliméricas expandibles (p.ej. US 2004/0152795 A1). Los interpolímeros se pueden obtener por polimerización de estireno en presencia de poliolefinas en suspensión acuosa y forman una red interpenetrante de polímeros de estireno y polímeros olefínicos. Sin embargo, a partir de las partículas poliméricas expandibles se difunde el agente de expansión tan rápidamente, que deben ser almacenadas a bajas temperaturas y solo presentan una expandibilidad satisfactoria durante corto tiempo.

La WO 2005/092959 describe espumas poliméricas nanoporosas, que se preparan a partir de mezclas polifásicas de polímeros que contienen agente de expansión con dominios en la región de 5 a 200 nm. Preferentemente, los dominios constan de una partícula de núcleo-cáscara obtenida por polimerización en emulsión, donde la solubilidad del agente de expansión es por lo menos dos veces más alta que en las fases colindantes.

La presente invención tiene por objeto proveer partículas poliméricas termoplásticas, expandibles con reducida pérdida en agente de expansión y alta capacidad de expansión, que pueden ser transformadas en espumas de partículas de alta rigidez y al mismo tiempo buena elasticidad, así como un procedimiento para su obtención.

Por tanto, se encontraron las espumas termoplásticas de partículas arriba descritas.

PF59046

3

Las espumas termoplásticas de partículas presentan, preferentemente, células con un tamaño de célula medio dentro del margen de 50 a 250 μm y una estructura nanocelular o una estructura de fase dispersa, estirada en forma de fibra en las paredes de célula de las espumas termoplásticas de partículas con un diámetro medio de poros o bien fibras en el margen de 10 a 1000 nm, especialmente, de 100 a 500 nm.

En la imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM) se puede apreciar la estructura celular con paredes nanocelulares y puentes. La Figura 1 muestra una sección a través de la célula de una espuma termoplástica de partículas según la invención. La Figura 2 muestra un detalle 10 veces ampliado de la estructura celular representada en la Figura 1 con una pared de célula nanocelular.

La matriz polimérica de las espumas termoplásticas de partículas consta, preferentemente, de una fase continua, rica en polímero de estireno y una fase dispersa, rica en poliolefina.

Muy preferentemente, las espumas termoplásticas de partículas contienen una matriz polimérica de

- A) 45 a 98,9 % en peso, especialmente, 55 a 89,9 % en peso de un polímero de estireno, especialmente, poliestireno,
- B) 1 a 45 % en peso, especialmente, 4 a 37 % en peso de una poliolefina, especialmente, polietileno y
- C) 0,1 a 10 % en peso, especialmente, 3 a 8 % en peso de un polimerizado de bloques hidrogenado o no hidrogenado de estireno-butadieno.

PF59046

4

Las espumas termoplásticas de partículas según la invención se pueden preparar mediante un procedimiento, en el que

- a) se prepara una mezcla polimérica con una fase continua y una fase dispersa mezclando dos polímeros termoplásticos no compatibles y, opcionalmente, un compatibilizante,
- b) se impregnan estas mezclas con un agente de expansión y se peletiza en partículas poliméricas termoplásticas, expandibles,
- c) se preespuman las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles dando partículas de espuma, y,
- d) se sueldan las partículas de espuma preespumadas entre sí en un molde con aire caliente o vapor de agua a una presión de transformación, que es suficientemente baja para que permanezca inalterada la estructura nanocelular o fibrosa en las membranas celulares y que, generalmente, oscilará de 1,5 a 2,3 bar, dando piezas moldeadas de espuma de partículas.

15

En otra forma de realización también se puede peletizar la mezcla polimérica, primero, en la etapa b) e impregnar los granulados, a continuación, en fase acuosa bajo presión y alta temperatura con un agente de expansión dando partículas poliméricas termoplásticas, expandibles. Estas se pueden aislar, luego, después de haberlas enfriado a por debajo de la temperatura de fusión de la matriz polimérica, o se pueden obtenerlas directamente por reducción de la presión como partículas de espuma preespumadas (etapa c).

20

Del sector de los sistemas de polímeros polifásicos se sabe, que la mayoría de los polimerizados no son miscibles o tan sólo poco miscibles entre sí (Flory), de modo que

25

PF59046

5

dependiendo de la temperatura, presión y de la composición química se desmezclan formando las correspondientes fases. Cuando se unen polímeros covalentemente entre si, entonces tal desmezcla tiene lugar no a escala macroscópica, sino únicamente a escala microscópica, es decir, a la escala de longitud de la cadena

- 5 polimérica individual. En tal caso se habla, por tanto, de una separación de microfases. Esto resulta en numerosas estructuras mesoscópicas, p. ej. morfologías lamelares, hexagonales, cúbicas y bicontinuas, que presentan un estrecha similaridad con las fases liotrópicas.

- 10 La mezcla polimérica con una fase continua y una fase dispersa se puede preparar mezclando dos polímeros termoplásticos no compatibles, por ejemplo, en una extrusionadora.

- La mezcla polimérica contiene preferentemente, 45 a 98,9 % en peso, muy
- 15 preferentemente, 55 a 89,9 % en peso de un polímero termoplástico A), especialmente, polímeros de estireno, tales como poliestireno de uso general (GPPS) o poliestireno de alto impacto (HIPS) o copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). Muy preferentemente, se usan tipos de poliestireno de uso general con pesos moleculares medios de 120.000 a
- 20 300.000 g/mol y un índice de fluencia volumétrica a la fusión MVR (200°C/5 kg) según ISO 113 de 1 a 10 cm³/10 min, por ejemplo, PS 158 K, 168 N o 148 G de BASF Aktiengesellschaft. Para mejorar la fusión de las partículas de espuma entre si en la transformación en una pieza moldeada se pueden agregar tipos que fluyen fácilmente, por ejemplo, Empera® 156L (Innovene).

Como componente B) adicional, la mezcla polimérica contiene, preferentemente, 1 a 45 % en peso, especialmente, 4 a 37 % en peso de un polímero también termoplástico B), que no es compatible con el polímero termoplástico A). Como polímero B) se usa, preferentemente, una poliolefina, p.ej. un homopolímero o copolímero de etileno y/o propileno, especialmente, polietileno, sobre todo cuando como polímero A) se usa un polímero de estireno. Como polipropilenos son apropiados, especialmente, tipos de moldeo por inyección, como p.ej. Adstif® RA 748 T o tipos resilientes, como p.ej. Clyrell® EM 2484 de la Cía Basell. Como polietilenos son apropiados los homopolímeros de etileno obtenidos en el comercio, como p.ej. PE-LD (tipos de moldeo por inyección), LLD, -HD, o copolímeros de etileno y propileno (p.ej. Moplen® RP220 y Moplen® RP320 de Basell), etileno y octeno (Engage®) o etileno y acetato de vinilo (EVA), polietilenacrilatos (EA), tales como los tipos Surlyn® 1901 y 2601 de DuPont o etileno-butileno-acrilatos (EBA) como p.ej. Lucofin® 1400 HN, 1400 HM de Lucobit AG. El índice de fluencia volumétrica MVI (190°C/2,16 kg) de los polietilenos oscila, generalmente, de 0,5 a 40 g/10 min, y la densidad varía de 0,86 a 0,97 g/cm³, preferentemente, de 0,91 a 0,95 g/cm³. Además, se pueden usar mezclas de poliisobuteno (PIB)(p.ej. Oppanol® B150 de BASF Aktiengesellschaft).

Con una menor proporción en poliolefina aumenta marcadamente la capacidad de absorción del agente de expansión. De este modo se alcanza mejorar marcadamente la almacenabilidad y la transformabilidad de de las partículas poliméricas, termoplásticas, expandibles. Usando de 4 a 20% en peso de poliolefina como polímero B) se obtienen partículas poliméricas, termoplásticas, expandibles con alta capacidad de almacenamiento, sin que esto repercute negativamente en las propiedades elásticas de la espuma-de partículas preparada a partir de las mismas. Esto se

45

PF59046

7

manifiesta, por ejemplo, en una más reducida deformación permanente ϵ_{rest} de 25 a 35 %.

Para regular la morfología específica se suelen usar compatibilizantes (componente C)
5 en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente, 3 a 8 % en peso, con respecto a la matriz polimérica.

El compatibilizante produce una mejor adherencia entre la fase rica en poliolefina y la fase rica en poliestireno y mejora marcadamente la elasticidad de la espuma ya
10 cuando se usa en reducidas cantidades, en comparación con EPS convencionales. Análisis del tamaño de los dominios en la fase rica en poliolefina demostraron, que gracias a la reducción de la tensión en las superficies límite el compatibilizante estabiliza pequeñas gotitas. La imagen electomiscriscópica de una sección a través de un polietireno/polietileno expandible que contenía agente de expansión muestra
15 dominios dispersos de polietileno en la matriz de poliestireno.

Para tal fin son apropiados, por ejemplo, copolimerizados de bloques hidrogenados o no hidrogenados de estireno-butadieno o de estireno-isopreno. El contenido total de dienos oscila, preferentemente, de 20 a 60 % en peso, muy preferentemente, de 30 a
20 50 % en peso, el contenido total en estireno oscila, correspondientemente, preferentemente, de 40 a 80 % en peso, muy preferentemente, de 50 a 70 % en peso.

Copolimerizados de estireno-butadieno apropiados, que constan de por lo menos dos bloques de poliestireno S y por lo menos un bloque de copolímeros de estireno-

PF59046

8

butadieno S/B, son por ejemplo, copolimerizados de bloques en forma de estrella, tal y como se describen en la EP-A 0654488.

Adicionalmente, son apropiados los copolimerizados de bloques con por lo menos dos
5 bloques duros S_1 y S_2 a partir de monómeros vinilaromáticos con por lo menos un
bloque blando estadístico B/S compuesto de monómeros vinilaromáticos y dieno
situado entre los dos, ascendiendo la proporción de los bloques duros a más de un
40 % en peso, con respecto a todo el copolimerizado de bloques y ascendiendo el
contenido en 1,2-vinilo en el bloque blando B/S a menos de un 20 %, tal y como se
10 describe en la WO 00/58380.

Como compatibilizantes son apropiados también los copolimerizados de bloques
lineales de estireno-butadieno de la estructura general S-(S/B)-S con uno o varios
bloques (S/B)_{estadísticos} con una distribución estadística de estireno/butadieno, que están
15 situados entre los dos bloques S. Tales copolimerizados de bloques se pueden
obtener por polimerización aniónica en un solvente no polar adicionando un cosolvente
polar o una sal de calcio, tal y como se describe, por ejemplo, en la WO 95/35335 o
bien en la WO 97/40079.

20 Como contenido en vinilo se entiende la proporción relativa en enlaces 1,2 de las
unidades de dieno con respecto a la suma de todos los enlaces de 1,2, 1,4-cis y 1,4-
trans. El contenido en 1,2-vinilo en el bloque copolimérico de estireno-butadieno (S/B)
asciende, preferentemente, a menos de 20 %, especialmente, a 10 hasta 18%, muy
preferentemente, a 12 hasta 16 %.

25

47

PF59046

9

Como compatibilizantes se usan, preferentemente, copolimerizados de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS) con un contenido en butadieno de 20 a 60 % en peso, preferentemente, 30 a 50 % en peso, que pueden estar hidrogenados o no hidrogenados. Estos se obtienen en el comercio, por ejemplo, bajo las

- 5 denominaciones Styroflex® 2G66, Styrolux® 3G55, Styroclear® GH62, Kraton® D 1101, Kraton® G 1650, Kraton® D 1155, Tuftec® H1043 o Europren® SOL 6414. Aquí se trata de copolimerizados de bloques de SBS con transiciones agudas entre los bloques B y S. Se alcanza mejorar aún más la compatibilidad hidrogenando los bloques de butadieno, p.ej. tipos Kraton® G.

10

Además, se pueden agregar a la mezcla polimérica polifásica unos aditivos, agentes germinantes, plastificantes, agentes ignífugos, colorantes y pigmentos inorgánicos y/u orgánicos solubles o no solubles, cargas o agentes de coexpansión, que no perjudican la formación de dominios y la estructura de espuma resultante de la misma.

15

Como agentes germinantes o nucleizantes se pueden agregar, por ejemplo, ceras de poliolefina o talco, adicionalmente, en cantidades de 0 a 5, preferentemente, de 0,5 a 3% en peso, con respecto a los polímeros A) hasta C).

- 20 Como agente de expansión (componente D) se usa en la etapa b) preferentemente, 1 a 15 % en peso, preferentemente, 3 a 10% en peso, con respecto a la mezcla polimérica de A) a C), de un agente de expansión físico, como p.ej. hidrocarburos alifáticos de C₃ a C₈, alcoholes, cetonas, éteres o hidrocarburos halogenados. Preferentemente, se usa iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano o iso-hexano.

25

Agentes de coexpansión apropiados son aquellos que tienen una menor selectividad de la solubilidad en la fase que forma los dominios, por ejemplo, gases, tales como CO₂, N₂, hidrocarburos fluorados o gases nobles. Estos se usan en cantidades de, preferentemente, 0 a 10 % en peso, con respecto a la mezcla polimérica.

5

Es especialmente preferido un procedimiento continuo, en el que se funde en la etapa a) un polímero termoplástico A) que forma la fase continua, por ejemplo, poliestireno, en una extrusora de doble husillo, y se mezcla con un polímero B) que forma la fase dispersa, y, opcionalmente, un compatibilizante C), para obtener la mezcla

10 polimérica, y luego se hace pasar la fusión polimérica en la etapa b) a través de uno o varios elementos de mezcla estáticos y/o dinámicos y se impregna con el agente de expansión. La fusión cargada con agente de expansión se puede extruir o cortar, a continuación, mediante una boquilla correspondiente en planchas, macarrones o partículas de espuma.

15

Mediante peletizado bajo el agua (UWP) se puede cortar la fusión que sale de la boquilla también directamente en partículas poliméricas expandibles o espumadas en el grado deseado. Regulando una contrapresión adecuada y una temperatura adecuada en el baño de agua del UWP se puede, por tanto, obtener partículas

20 específicas de espuma.

Para la obtención de las partículas poliméricas expandibles se suele efectuar el peletizado bajo el agua a presiones de 1,5 a 10 bar. El cuerpo de la boquilla presenta, por regla general, varias cavidades con varios agujeros. Con un diámetro de agujero

25 de 0,2 a 1 mm se obtienen partículas poliméricas expandibles con un diámetro de

49

PF59046

11

partícula medio, preferido de 0,5 a 1,5 mm. Con partículas poliméricas expandibles con estrecha distribución de tamaño de partícula y un diámetro de partícula medio de 0,6 a 0,8 mm se pueden llenar mejor moldes con un diseño de molde más filigrano.

Adicionalmente, se produce una mejor superficie de la pieza moldeada con menores

5 volúmenes intersticiales.

Preferentemente, se espuman las partículas redondas u ovales obtenidas a un

diámetro 0,2 a 10 mm. Su densidad aparente oscila, preferentemente, de 10 a 100 g/l.

- 10 El diámetro medio de la fase dispersa de la mezcla polimérica preparada en la etapa a) varía preferentemente, de 1 a 2000 nm, muy preferentemente, de 100 a 1500 nm.

Una mezcla polimérica preferida en la etapa a) se obtiene mezclando

- 15 A) 45 a 98,9 % en peso, especialmente, 55 a 89,9 % en peso de un polímero de estireno, especialmente, poliestireno,
- B) 1 a 45 % en peso, especialmente, 4 a 37 % en peso de una poliolefina, especialmente, polietileno y
- C) 0,1 a 10 % en peso, especialmente, 3 a 8 % en peso de un polimerizado de bloques hidrogenado o no hidrogenado de estireno-butadieno.

20

Otro objeto de la invención son las partículas poliméricas termoplásticos, expandibles, obtenidas en la etapa b) como productos intermedios, que contienen una matriz polimérica obtenida de

- 25 A) 45 a 98,9 % en peso, especialmente, 55 a 89,9 % en peso de un polímero de estireno, especialmente, poliestireno,

SD

PF59046

12

- B) 1 a 45 % en peso, especialmente, 4 a 37 % en peso de una poliolefina, especialmente, polietileno
- C) 0,1 a 10 % en peso, especialmente, 1 a 8 % en peso de un polimerizado de bloques hidrogenado o no hidrogenado de estireno-butadieno, ascendiendo la suma de A) hasta C) a 100 % en peso, y, adicionalmente,
- D) 1 a 15 % en peso, especialmente, 3 a 10 % en peso, con respecto a la matriz polimérica, de un agente de expansión.
- E) 0 a 5, preferentemente, 0,3 a 3% en peso de un agente nucleizante.

- 10 Para mejorar la transformabilidad se pueden recubrir las partículas poliméricas termoplásticos, expandibles, listas con ésteres de glicerina, antiestáticos o antiadherentes.

- La fusión de las perlas de espuma preespumadas entre si formando la pieza moldeada y las resultantes propiedades mecánicas se mejoran, especialmente, recubriendo las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles con un estearato de glicerina. Muy preferentemente, se usa un recubrimiento a partir de 50 a 100 % en peso de triestearato de glicerina (GTS), 0 a 50 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS) y 0 a 20 % en peso de ácido silícico.

20

Las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles según la invención se pueden preespumar mediante aire caliente o vapor de agua en partículas de espuma con una densidad de 8 a 200 kg/m³, preferentemente, de 10 a 50 kg/m³ y luego fundir entre si en un molde cerrado en piezas moldeadas de espuma.

25

51

PF59046

13

Ejemplos

Insumos:

5 Componente A: Poliestireno PS 158K de BASF SE

Componente B: Polietileno

B1: PE-LLD (LL1201 XV, Exxon Mobile, densidad: 0,925 g/L, MVI = 0,7 g/10 min,
punto de fusión: 123°C)

10 B2: PE-LLD (LL1001 XV, Exxon Mobile, densidad: 0,918 g/L, MVI = 1,0 g/10 min,
punto de fusión: 120°C))

Componente C:

C: Styrolux® 3G55, copolimerizado de bloques de estireno-butadieno de BASF
15 SE,

Componente D: Agente de expansión: pentano S (20% iso-pentano, 80% n-
pentano)

Agente nucleizante: Talco (HP 320, Omyacarb)

20

Ejemplo 1

En una extrusionadora de doble husillo de la Cía. Leitz ZSK 18 se fundieron 22 % en
25 peso de PE-LLD (LL1201 XV, Exxon Mobile) con 69,6 % en peso de poliestireno (PS

PF59046

14

- 158K, BASF) y 4 % en peso de copolimerizado de bloques SBS (Styrolux® 3G55, BASF) a 220-240°C. A continuación, se cargó la fusión polimérica con 8 % en peso de s-pentano, con respecto a la matriz polimérica. A continuación, se homogeneizó la fusión polimérica en dos mezcladores estáticos y se enfrió a 180°C. Al flujo principal
- 5 de la masa fundida cargada con agente de expansión se agregaron por vía de una extrusora lateral 2,2 % en peso de talco (HP 320, Omyacarb), con respecto a la matriz polimérica, como nucleizante en forma de una mezcla con 2,2 % en peso de poliestireno PS 158 K. Después de la homogeneización por medio de dos mezcladores estáticos adicionales se extruyó la fusión a través de una plancha perforada calentada
- 10 (4 agujeros con diámetros de 0,65 mm y una temperatura de la plancha perforada de 280°C). El macarrón polimérico se cortó mediante peletizado bajo el agua (presión bajo el agua=12 bar, temperatura del agua=45°C), de manera que se obtuvo un microgranulado con estrecha distribución de tamaños de partícula ($d' = 1,2$ mm).
- 15 Los granulos conteniendo agente de expansión se preespumaron en un aparato de espumado de EPS dando perlas de espuma de reducida densidad (15-25 g/L) y se transformaron en un molde automático de EPS a una sobrepresión 0,7 – 1,1 bar en piezas moldeadas.

20

Ejemplos 2 y 3 y ejemplo comparativo

En analogía al Ejemplo 1 se prepararon mezclas de plásticos termoplásticos de la composición en partes en peso que se indica en la Tabla 1. La densidad y el número

53

PF59046

15

de células de las partículas de espuma después del preespumado se indican en la Tabla 2.

El contenido del minigranulado en agente de expansión (% en peso) se determinó
5 inmediatamente después de la obtención y después de 7 días de almacenamiento sobre papel de filtro a temperatura ambiente y presión atmosférica mediante análisis de GC.

En las piezas moldeadas se realizaron diferentes medidas mecánicas para comprobar
10 la elastificación de la espuma. La Tabla 3 muestra la deformación permanente ϵ_{rest} de las piezas moldeadas de espuma, determinada mediante histéresis única con un 75% de recalcado (avance 5mm/min) según ISO 3386-1. La deformación permanente ϵ_{rest} es el porcentaje en que ha disminuido la altura del cuerpo deformado comparado con la altura original después de un recalcado de un 75%. En los ejemplos según la
15 invención se observa una significativa elastificación en comparación con EPS puro, a como puede verse de la muy alta recuperación elástica después de la compresión.

En la imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM) se puede apreciar la estructura celular (Figura 1) con paredes nanocelulares y (Figura 2), que contribuyen a
20 la elastificación. Los poros tienen un tamaño en el orden de 200 a 500 nm y corresponden a los dominios PE del minigranulado cargado con agente de expansión.

54

PF59046

Tabla 1: Composición de las mezclas termoplásticas expandibles (partes en peso)

	V	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
PS 158K	97,8	71,8	59,8	46,8
PE		22	33	44
3G55		4	6	8
talco	2,2	2,2	2,2	2,2
Contenido en agente de expansión (s-pentano)	6,8	6,5	6,5	8,2
Contenido en agente de expansión (s-pentano) después de 7 días	5,7	4,8	4	3

5 Tabla 2: Propiedades de las partículas de espuma

	V	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
Densidad [kg/m³]	18	18	23	26
Número de células [1/mm]	11,6	4,5	6,0	6,8

Tabla 3: Deformación permanente ϵ_{rest} de las piezas moldeadas de espuma con 75%

10 de recalado

Presión de transformación	V	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
0,8 bar	60	23	32	
0,9 bar	59	26	33	
1,0 bar	58	28	49	
1,1 bar	60	60	55	55

SS

PF59046

17

Ejemplos 4 y 5

Para mejorar la fusión de las partículas de espuma entre si se aplicó 0,3 % en peso de un agente de recubrimiento sobre la superficie del granulado conteniendo agente de expansión del Ejemplo 1 en un mezclador Lödige. Después de un tiempo de almacenamiento de 4 horas se preespumó el granulado conteniendo agente de expansión en la forma descrita en el Ejemplo 1 y se soldó en piezas moldeadas.

Como componentes de recubrimiento se usó triestearato de glicerina para el Ejemplo 4 (GTS) y una mezcla de 60 % en peso de GTS, 30 % en peso de monestearato de glicerina (GMS) y 10 % en peso de ácido silícico para el Ejemplo 5. El agente de recubrimiento produjo un efecto positivo sobre la fusión de las perlas de espuma entre si dando la pieza. La resistencia a la flexión de las piezas moldeadas obtenidas según los Ejemplos 4 y 5 se pueden incrementar a 220 o bien 227 KPa comparado con 150 kPa de las piezas moldeadas obtenidas a partir de los granulados no recubiertos según el Ejemplo 1.

Ejemplos 6 a 12

20

En una extrusora de doble husillo de la Cía Leitritz ZSK 18 se fundieron los componentes A hasta C a 220-240°C / 130 bar. A continuación se introdujeron en la fusión de polímero bajo presión 8 partes en peso pentano S (20% de iso-pentano, 80% n-pentano) como agente de expansión y se incorporaron homogéneamente mediante dos mezcladores estáticos en la fusión de polímero. Luego se redujo la temperatura

25

56

PF59046

18

mediante un refrigerador a 180°-185°C. Al flujo principal de la masa fundida cargada con agente de expansión se dosificó por vía de una extrusora lateral 2,2 partes en peso de talco (HP 320, Omyacarb) como agente nucleizante en forma de una carga al 50% en peso de poliestireno. Después de una homogeneización ulterior por medio

5 de dos mezcladores estáticos adicionales se extruyó la fusión con 4 kg/h a través de una plancha perforada calentada (4 agujeros con diámetros de 0,65 mm y 280°C de temperatura de la plancha perforada). El macarrón polimérico se cortó mediante peletizado bajo el agua (presión bajo el agua=12 bar, temperatura del agua=45°C), de manera que se obtuvo un microgranulado con estrecha distribución de tamaños de

10 partícula ($d' = 1,1$ mm). Las partes en peso de los componentes A hasta C) están resumidos en la Tabla 4.

Ejemplo 13:

15 En una extrusora de doble husillo de la Cía Leitritz ZE 40 se fundieron los componentes A hasta C a 240 - 260°C / 140 bar y se mezclaron con 2,2 partes en peso de talco (HP 320, Omyacarb) como agente nucleizante. A continuación, se introdujeron en la fusión polimérica bajo presión 8 partes en peso de pentano S (20% de iso-pentano, 80% de n-pentano) como agente de expansión y se incorporaron

20 homogéneamente mediante dos mezcladores estáticos en la fusión de polímero. Luego se redujo la temperatura mediante un refrigerador a 180°-195°C. Después de una homogeneización ulterior por medio de dos mezcladores estáticos adicionales se extruyó la fusión con 50 kg/h a través de una plancha perforada calentada a 240 – 260°C bajo 200 – 220 bar (diámetro de agujero: 0,6 mm con 7 cavidades x 7 agujeros

25 o un diámetro de agujero de 0,4 mm con 7 cavidades x 10 agujeros). El macarrón

5+

PF59046

19

polimérico se cortó mediante peletizado bajo el agua (11-10 bar de presión bajo el agua a 40°C-50°C de temperatura del agua), de manera que se obtuvo un microgranulado con estrecha distribución de tamaños de partícula ($d' = 1,1$ mm con 0,6 mm de diámetro de agujero y 0,8 mm con 0,4 mm de diámetro de agujero). Las partes
5 en peso de los componentes A hasta C) están resumidos en la Tabla 4.

El granulado conteniendo agente de expansión se preespumó en un aparato de preespumado de EPS dando perlas de espuma de reducida densidad (15-25 g/L) y se transformaron en un molde automático de EPS a una sobrepresión de 0,7 – 1,1 bar en
10 piezas moldeadas.

En las piezas moldeadas se realizaron diferentes medidas mecánicas para comprobar la elastificación de la espuma. La Tabla 4 muestra la deformación permanente ϵ_{rest} de las piezas moldeadas de espuma, determinada mediante histéresis única con un 75%
15 de recalcado (avance 5mm/min) según ISO 3386-1. La deformación permanente ϵ_{rest} es el porcentaje en que ha disminuido la altura del cuerpo deformado comparado con la altura original después de un recalcado de un 75%. En los ejemplos según la invención se observa una significativa elastificación en comparación con EPS puro, a como puede verse de la muy alta recuperación elástica después de la compresión.

20

En la imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM) se puede apreciar la distribución dispersa del polietileno en el minigranulado conteniendo agente de expansión, que después de la expansión contribuye a la elastificación en la espuma. Los dominios de polietileno del microgranulado conteniendo agente de expansión
25 tienen tamaños en el orden de 200 a 1000 nm.

Como componentes de recubrimiento se usaron 70 % en peso de triestearato de glicerina (GTS) y 30 % en peso de monoestearato de glicerina (GMS). El agente de recubrimiento produjo un efecto positivo sobre la fusión de las perlas de espuma preespumadas entre si dando la pieza. La resistencia a la flexión se pudo

- 5 incrementar a 250 o bien 310 KPa comparado con 150 kPa de las piezas moldeadas obtenidas a partir de los granulados no recubiertos.

Las pequeñas partículas de 0,8 mm demostraron ser mejores en la transformación con respecto a los tiempos de desmoldeo y el comportamiento de llenado del molde.

- 10 Adicionalmente, la superficie de las piezas moldeadas era más homogénea con partículas de 1,1 mm de diámetro.

Tabla 4: Composición de las partículas poliméricas expandibles (EPS) en partes en peso y propiedades de las piezas moldeadas

15

Ejemplo	6	7	8	9	10	11	12	13
Composición de las partículas expandibles								
Componente A)	48	61	74	76,9	89,2	93	95,2	76,9
Componente B1)	44	33	22	19,6	9,1	6,2	4,1	
Componente B2)								19,6
Componente C)	8	6	4	3,5	1,7	1	0,8	3,5
Propiedades de la pieza moldeada de espuma								
Densidad de espuma [g/L]	27,5	25,3	20,2	20,0	19,9	20,1	20,4	20,1
Densidad mínima [g/L]	23,9	21,7	16,7	17,0	15,5	15,0	14,5	17,0
Resistencia a la compresión								
10% [kPa]	84	97	97	96	98	93	93	91
Resistencia a la flexión [kPa]	180	230	223	261	230	226	236	296
Tabajo de flexión [Nm]	2,1	5,8	3,4	3,9	3,7	3,2	2,8	4,0
Deformación permanente [%]	55	44	28	30	31	28	29	31

PF59046

21

Reivindicaciones

1. Espumas de partículas termoplásticas con células de un tamaño de célula medio de 20 a 500 μm , caracterizadas porque las membranas celulares presentan una estructura nanocelular o fibrosa con diámetros de poros o bien fibra por debajo de 1500 nm.
5
2. Espumas de partículas termoplásticas según la reivindicación 1, caracterizadas porque el diámetro medio de poros o bien de fibra de la estructura nanocelular o fibrosa se encuentra en el margen de 10 a 1000 nm.
10
3. Espumas de partículas termoplásticas según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque la matriz polimérica se compone de una fase continua, rica en polímero de estireno y una fase dispersa rica en poliolefinas.
15
4. Espumas de partículas termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque la matriz polimérica se compone de
 - A) 45 a 98,9 % en peso de polímero de estireno,
 - B) 1 a 45 % en peso de poliolefina y
 - 20 C) 0,1 a 10 % en peso de un polimerizado de bloques hidrogenado o no hidrogenado de estireno-butadieno.
5. Partículas poliméricas termoplásticas, expandibles, que contienen una matriz polimérica de
 - 25 A) 45 a 98,9 % en peso de polímero de estireno,

PF59046

22

- B) 1 a 45 % en peso de poliolefina y
- C) 0,1 a 10 % en peso de un polimerizado de bloques hidrogenado o no hidrogenado de estireno-butadieno, ascendiendo la suma de A) a C) a 100 % en peso, y, adicionalmente
- 5 D) 1 a 15 % en peso, con respecto a la matriz polimérica, de una agente de expansión.
6. Partículas poliméricas termoplásticas, expandibles según la reivindicación 5, caracterizadas porque presentan un recubrimiento que contiene estearato de glicerina.
- 10
7. Procedimiento para la obtención de espumas termoplásticas de partículas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque
- a) se prepara una mezcla polimérica con una fase continua y una fase dispersa mezclando dos polímeros termoplásticos no compatibles,
- 15 b) se impregna estas mezclas con un agente de expansión y se peletiza en partículas poliméricas termoplásticas, expandibles,
- c) se preespuman las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles dando espumas de partículas, y
- 20 d) se sueldan las partículas de espuma preespumadas entre si en un molde con aire caliente o vapor de agua a una presión de transformación, que es suficientemente baja para que permanezca inalterada la estructura nanocelular o fibrosa en las membranas celulares, dando piezas moldeadas de espuma de partículas.

61

PF59046

23

8. Procedimiento para la obtención de espumas termoplásticas de partículas según una de las reivindicaciones 1 a 43, caracterizado porque
- a) se prepara una mezcla polimérica con una fase continua y una fase dispersa mezclando dos polímeros termoplásticos no compatibles,
 - 5 b) se peletizan estas mezclas y se impregnan estas ulteriormente en fase acuosa y bajo presión y alta temperatura con un agente de expansión dando partículas poliméricas termoplásticas, expandibles,
 - c) se preespuman las partículas poliméricas termoplásticas, expandibles en espumas de partículas, y
 - 10 d) se sueldan las partículas de espuma preespumadas entre si en un molde con aire caliente o vapor de agua a una presión de transformación, que es suficientemente baja para que permanezca inalterada la estructura nanocelular o fibrosa en las membranas celulares, dando piezas moldeadas de espuma de partículas.
- 15
9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 ó 8, caracterizado porque el diámetro medio de la fase dispersa de la mezcla polimérica oscila de 1 a 1500 nm.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque la
- 20 mezcla polimérica se prepara en in etapa a) mezclando
- A) 45 a 98,9 % en peso de polímero de estireno,
 - B) 1 a 45 % en peso de poliolefina y
 - C) 0,1 a 10 % en peso de un polimerizado de bloques hidrogenado o no hidrogenado de estireno-butadieno.

25

62

PF59046

24

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque en la etapa b) se usa 1 a 10 % en peso, con respecto a la mezcla polimérica, de un hidrocarburo de C₃ a C₈ como agente de expansión.

PF59046

25

Espuma elástica de partículas basada en mezclas de poliolefina/polímero de estireno

Resumen

- 5 Espumas de partículas termoplásticas con células de un tamaño de célula medio de 20 a 500 μm , en las que las membranas celulares presentan una estructura nanocelular o fibrosa con diámetros de poros o fibras por debajo de 1500 nm, así como un procedimiento para su obtención.

10

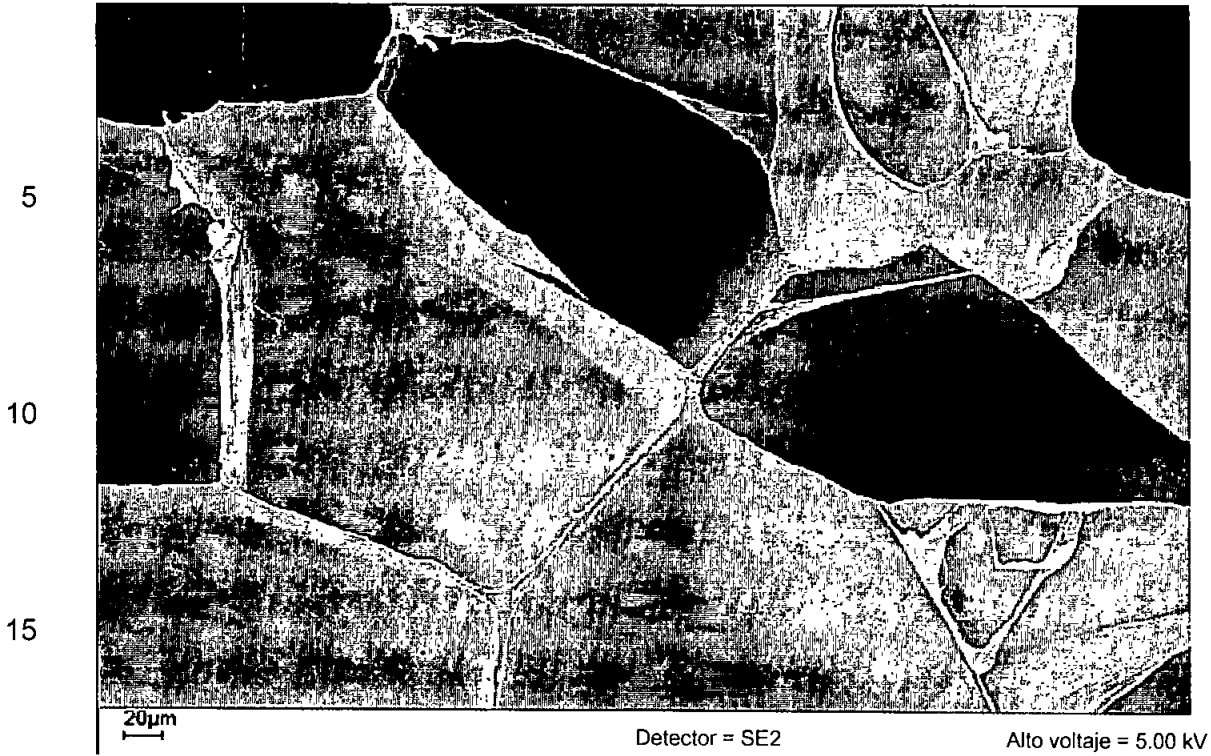


Figura 1.

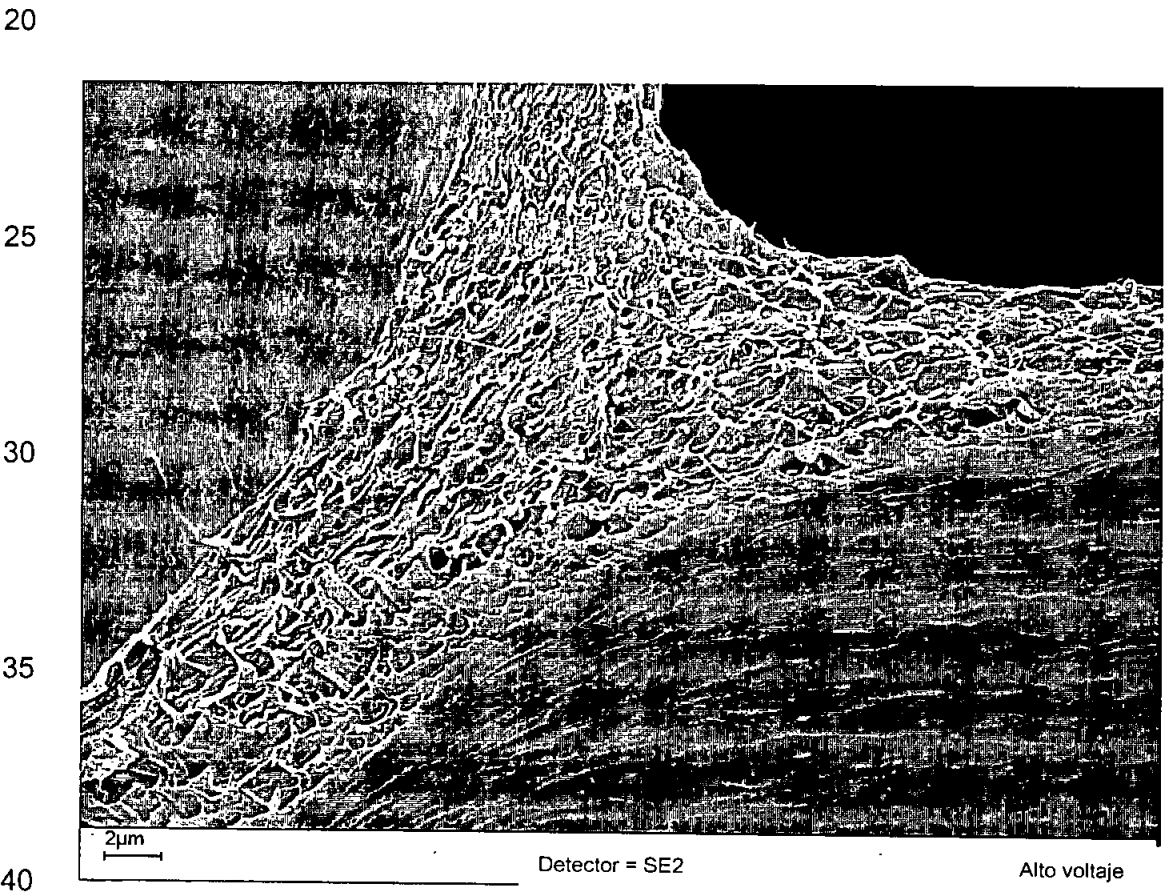


Figura 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/002774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J9/00 C08J9/16 C08J9/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 682 079 A (BASF AG [DE] BASF AG) 15 November 1995 (1995-11-15) claims 1,4; examples 1,2	5
A	WO 02/14424 A (DOW CHEMICAL CO [US]; CHAUDHARY BHARAT I [US]; HOOD LAWRENCE S [US]; B) 21 February 2002 (2002-02-21) the whole document	1-11
A	WO 2005/092959 A (BASF AG [DE]; ALLMENDINGER MARKUS [DE]; GUERIN MOREIRA ANDRE [DE]; SCH) 6 October 2005 (2005-10-06) cited in the application the whole document	1-11
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 Juli 2008

Date of mailing of the international search report

01/08/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puttins, Udo

68

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/002774

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/056652 A (BASF AG [DE]; HAHN KLAUS [DE]; EHRLICH GERD [DE]; RUCH JOACHIM [DE]; A) 23 June 2005 (2005-06-23) cited in the application the whole document	1-11

67

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/002774

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0682079	A	15-11-1995	CA	2149002 A1	14-11-1995
			DE	4416852 A1	16-11-1995
			JP	8059878 A	05-03-1996
			US	5496864 A	05-03-1996
WO 0214424	A	21-02-2002	AU	8127001 A	25-02-2002
WO 2005092959	A	06-10-2005	EP	1732975 A1	20-12-2006
WO 2005056652	A	23-06-2005	BR	PI0417383 A	10-04-2007
			CN	1890307 A	03-01-2007
			DE	10358801 A1	14-07-2005
			EP	1694753 A1	30-08-2006
			KR	20060109981 A	23-10-2006
			MX	PA06006088 A	11-08-2006
			US	2007112081 A1	17-05-2007

58

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002774

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J9/00 C08J9/16 C08J9/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 682 079 A (BASF AG [DE] BASF AG) 15. November 1995 (1995-11-15) Ansprüche 1,4; Beispiele 1,2	5
A	WO 02/14424 A (DOW CHEMICAL CO [US]; CHAUDHARY BHARAT I [US]; HOOD LAWRENCE S [US]; B) 21. Februar 2002 (2002-02-21) das ganze Dokument	1-11
A	WO 2005/092959 A (BASF AG [DE]; ALLMENDINGER MARKUS [DE]; GUERIN MOREIRA ANDRE [DE]; SCH) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/08/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puttins, Udo

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002774

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	WO 2005/056652 A (BASF AG [DE]; HAHN KLAUS [DE]; EHRMANN GERD [DE]; RUCH JOACHIM [DE]; A) 23. Juni 2005 (2005-06-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002774

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0682079	A	15-11-1995	CA 2149002 A1	14-11-1995
			DE 4416852 A1	16-11-1995
			JP 8059878 A	05-03-1996
			US 5496864 A	05-03-1996
WO 0214424	A	21-02-2002	AU 8127001 A	25-02-2002
WO 2005092959	A	06-10-2005	EP 1732975 A1	20-12-2006
WO 2005056652	A	23-06-2005	BR PI0417383 A	10-04-2007
			CN 1890307 A	03-01-2007
			DE 10358801 A1	14-07-2005
			EP 1694753 A1	30-08-2006
			KR 20060109981 A	23-10-2006
			MX PA06006088 A	11-08-2006
			US 2007112081 A1	17-05-2007

71

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference PF59046	FOR FURTHER ACTION		See item 4 below
International application No. PCT/EP2008/002774	International filing date (day/month/year) 08 April 2008 (08.04.2008)	Priority date (day/month/year) 11 April 2007 (11.04.2007)	
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237			
Applicant BASF SE			

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

☒	Box No. I	Basis of the report
☐	Box No. II	Priority
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐	Box No. VI	Certain documents cited
☐	Box No. VII	Certain defects in the international application
☐	Box No. VIII	Certain observations on the international application

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis 2).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Date of issuance of this report 13 October 2009 (13.10.2009)
	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail: pt06.pct@wipo.int

72

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

An:

siehe Formular PCT/ISA/220

PCT

SCHRIFTLICHER BESCHEID DER
INTERNATIONALEN
RECHERCHENBEHÖRDE
(Regel 43bis.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)
210 (Blatt 2)

siehe Formular PCT/ISA/

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
siehe Formular PCT/ISA/220

WEITERES VORGEHEN
siehe Punkt 2 unten

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002774

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
08.04.2008

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
11.04.2007

Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC
INV. C08J9/00 C08J9/16 C08J9/18

Anmelder
BASF SE

1. Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- ☒ Feld Nr. I Grundlage des Bescheids
- ☐ Feld Nr. II Priorität
- ☐ Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- ☐ Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- ☒ Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43bis.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- ☐ Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- ☐ Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- ☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

2. WEITERES VORGEHEN

Wird ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt, so gilt dieser Bescheid als schriftlicher Bescheid der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde ("IPEA"); dies trifft nicht zu, wenn der Anmelder eine andere Behörde als diese als IPEA wählt und die gewählte IPEA dem Internationalen Büro nach Regel 66.1bis b) mitgeteilt hat, dass schriftliche Bescheide dieser Internationalen Recherchenbehörde nicht anerkannt werden.

Wenn dieser Bescheid wie oben vorgesehen als schriftlicher Bescheid der IPEA gilt, so ist der Anmelder aufgefordert, bei der IPEA vor Ablauf von 3 Monaten ab dem Tag, an dem das Formblatt PCT/ISA/220 abgesandt wurde oder vor Ablauf von 22 Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft, eine schriftliche Stellungnahme und, wo dies angebracht ist, Änderungen einzureichen.

Weitere Optionen siehe Formblatt PCT/ISA/220.

3. Nähere Einzelheiten siehe die Anmerkungen zu Formblatt PCT/ISA/220.

Name und Postanschrift der
Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Datum der Fertigstellung
dieses Bescheids

siehe Formular
PCT/ISA/210

Bevollmächtigter Bediensteter

Puttins, Udo

Tel. +49 89 2399-8661



**SCHRIFTLICHER BESCHEID DER
INTERNATIONALEN RECHERCHEBEHÖRDE**Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002774

Feld Nr. I Grundlage des Bescheids

1. Hinsichtlich der Sprache beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (Regeln 12.3 a) und 23.1 b)).

2. ☐ Dieser Bescheid wurde erstellt unter Berücksichtigung der Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 43bis.1 a)).**3. Hinsichtlich der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz,** die in der internationalen Anmeldung offenbart wurde und für die beanspruchte Erfindung erforderlich ist, ist der Bescheid auf folgender Grundlage erstellt worden:**a. Art des Materials:**

- ☐ Sequenzprotokoll
- ☐ Tabelle(n) zum Sequenzprotokoll

b. Form des Materials:

- ☐ in Papierform
- ☐ in elektronischer Form

c. Zeitpunkt der Einreichung:

- ☐ in der eingereichten internationalen Anmeldung enthalten
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in elektronischer Form eingereicht
- ☐ bei der Behörde nachträglich für die Zwecke der Recherche eingereicht

4. ☐ Wurden mehr als eine Version oder Kopie eines Sequenzprotokolls und/oder einer dazugehörigen Tabelle eingereicht, so sind zusätzlich die erforderlichen Erklärungen, dass die Information in den nachgereichten oder zusätzlichen Kopien mit der Information in der Anmeldung in der eingereichten Fassung übereinstimmt bzw. nicht über sie hinausgeht, vorgelegt worden.**5. Zusätzliche Bemerkungen:**

**SCHRIFTLICHER BESCHEID DER
INTERNATIONALEN RECHERCHEBEHÖRDE**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002774

**Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Regel 43*bis*.1 a) i) hinsichtlich der Neuheit, der
erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur
Stützung dieser Feststellung**

1. Feststellung

Neuheit	Ja: Ansprüche <u>1-4,6-11</u> Nein: Ansprüche <u>5</u>
Erfinderische Tätigkeit	Ja: Ansprüche <u>1-4,6-11</u> Nein: Ansprüche <u>5</u>
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ja: Ansprüche: <u>1-11</u> Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

35

**SCHRIFTLICHER BESCHEID
DER INTERNATIONALEN
RECHERCHEBEHÖRDE (BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002774

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: EP-A-0 682 079 (BASF AG [DE] BASF AG) 15. November 1995

1. Neuheit (Art.33(2) PCT):

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 4 und 6 bis 11 ist neu im Vergleich zum Stand der Technik, wie er im Internationalen Recherchenbericht zitiert worden ist. In keinem der im Internationalen Recherchenbericht genannten Dokumente sind nämlich thermoplastische Partikelschaumstoffe mit Zellen einer mittleren Größe von 20 bis 500µm genannt, die Zellmembranen besitzen, die eine nanozelluläre oder faserförmige Struktur mit Poren- bzw. Faserdurchmessern unter 1500 nm aufweisen. Ebensovienig ist aus dem Stand der Technik ein thermoplastischer Partikelschaumstoff gemäß Anspruch 4, noch das Verfahren nach Anspruch 7 bekannt.

Dagegen waren am Prioritätstag vorliegender Anmeldung aus Dokument D1 bereits expandierbare thermoplastische Polymerpartikel bekannt, die 50 bis 75% Polystyrol, 15 bis 50% eines Polyolefins, 5 bis 20% eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und 1 bis 15% eines Treibmittels enthalten (vgl. D1, Ansprüche 1 und 4).

Die aus D1 bekannten Polymerpartikel fallen unter den Gegenstand des Anspruchs 5 vorliegender Anmeldung.

Damit ist der Gegenstand des Anspruchs 5 vorliegender Anmeldung durch D1 neuheitsschädlich vorweggenommen, die Anmeldung erfüllt somit nicht die Erfordernisse des Art. 33(2) PCT.

76

**SCHRIFTLICHER BESCHEID
DER INTERNATIONALEN
RECHERCHEBEHÖRDE (BEIBLATT)**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002774

2. Erfinderische Tätigkeit (Art.33(3) PCT):

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 4 und 6 bis 11 beruht auf einer erfinderischen Tätigkeit, da weder in D1, das als nächstliegender Stand der Technik betrachtet werden kann, allein noch in Verbindung mit einem anderen, im Internationalen Recherchenbericht genannten, Dokument aus den folgenden Gründen ein Hinweis auf die beanspruchten Partikelschaumstoffe und das beanspruchte Verfahren zu entnehmen ist:

D1 offenbart ebenfalls thermoplastische Partikelschaumstoffe, die durch Verschäumen von expandierbaren Polymerpartikeln mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die in vorliegender Anmeldung beanspruchten herstellbar sind (s.o.).

Die in vorliegenden Ansprüchen beanspruchten Partikelschaumstoffe unterscheiden sich von denjenigen aus D1 bekannten dadurch, daß die Zellgröße im Bereich von 20 bis 500µm liegt und sie Zellmembranen enthalten, die eine nanozelluläre oder faserförmige Struktur mit Poren- bzw. Faserdurchmessern unter 1500nm aufweisen, während darüber in D1 keine Angaben gemacht werden.

Im Vergleich zur Lehre aus D1 besteht die Aufgabe in vorliegender Anmeldung darin, weitere expandierbare, thermoplastische Polymerpartikel mit geringem Treibmittelverlust und hohem Expansionsvermögen zur Verfügung zu stellen, die zu Partikelschaumstoffen mit hoher Steifigkeit und gleichzeitig guter Elastizität verarbeitbar sind.

Die Anmelderin hat in mehreren Beispielen und einem Vergleichsbeispiel gezeigt, daß die gestellte Aufgabe durch die beanspruchten Partikelschaumstoffe und das beanspruchte Verfahren gelöst werden konnte.

Da die dem vorliegenden Anmeldungsgegenstand zugrunde liegende Aufgabe (hohe Steifigkeit bei gleichzeitig guter Elastizität) in D1 nicht angesprochen wurde, konnte der Fachmann auch keinen Hinweis aus D1 auf die Lösung dieser Aufgabe entnehmen. Daher kann das Vorliegen einer erfinderischen Tätigkeit anerkannt werden.

78

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900178089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 78,655
FECHA : OCTUBRE 19 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-118654- -00000-0000

Fecha: 2009-10-22 16:59:16 Dep: 2020 NUECREACIONE
Tra 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	130928162	19/10/2009	47,325,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

020: 16452-841-038-8

79



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

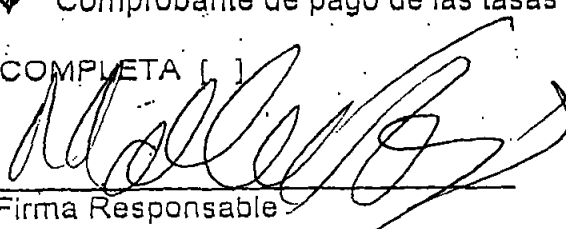
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable 

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Fecha _____



No. 09-118654- -00000-0000

Fecha: 2009-10-22 16:59:16 Dep. 2020 NUECREACION
Tra 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

era 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia



2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF SE

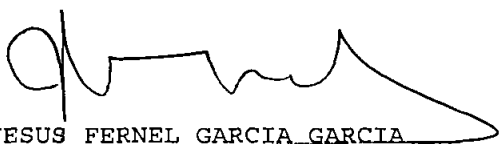
REFERENCIA	Radicación No.	9 118654
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/002774
	Fecha inicio fase nacional	11/11/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	9761
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

14 ENE. 2010



JESUS FERNEL GARCIA GARCIA
Director de Nuevas Creaciones (E)

adpall