



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



① Número de publicación: 2 341 424

(21) Número de solicitud: 200803579

(51) Int. Cl.:

**C08J 9/228** (2006.01)

**C08J 11/04** (2006.01)

B29C 44/00 (2006.01)

B29K 501/12 (2006.01)

B29K 503/06 (2006.01)

(12)

# PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO

B2

- 22 Fecha de presentación: 17.12.2008
- 43 Fecha de publicación de la solicitud: 18.06.2010

Fecha de la concesión: 23.09.2011

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

29.10.2010

- 45) Fecha de anuncio de la concesión: 05.10.2011
- 45 Fecha de publicación del folleto de la patente: 05.10.2011

- Titular/es: Universidad de Alicante
  Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
  03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES
- Inventor/es: Marcilla Gomis, Antonio Francisco; García Cortés, Ángela Nuria y Ominiyi Odjo, Andrew
- (74) Agente: Pons Ariño, Ángel
- (3) Título: Procedimiento de obtención de espumas poliméricas y reciclado de espumas termoestables.
- (57) Resumen:

Procedimiento de obtención de espumas poliméricas y reciclado de espumas termoestables.

Procedimiento para el reciclado de espumas termoestables que comprende mezclar un polímero termoplástico con un agente absorbente de microondas; después mezclar la combinación resultante con fragmentos de espuma termoestable o un espumante; y calentar el polímero obtenido en él mediante calefacción por microondas. Además, la presente invención se refiere a las espumas obtenibles por este procedimiento y a sus aplicaciones.

#### DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de espumas poliméricas y reciclado de espumas termoestables.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el reciclado de espumas termoestables utilizando para ello, como aglomerante, formulaciones de polímeros termofusibles o formulaciones espumables (entrecruzables o no), a las que se le ha añadido ferritas u otros absorbentes de microondas, para poder llevar a cabo la calefacción por microondas. Además, la presente invención se refiere a las espumas obtenibles por este procedimiento y a sus aplicaciones.

#### Estado de la técnica anterior

15

La fabricación de objetos de materiales microcelulares o espumados de copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) u otros polímeros similares (como el polietileno (PE), polipropileno (PP), cauchos, etc.) presenta dificultades crecientes con las dimensiones de los mismos, especialmente con el espesor.

Normalmente se utilizan formulaciones de estos copolímeros y sus mezclas con otros polímeros (como PE) con un agente espumante del tipo de la azodicarbonamida (AZDC), y un agente de entrecruzamiento (del tipo de los peróxidos). Habitualmente se añade un agente acelerante de la descomposición de la AZDC (típicamente el óxido de zinc, u otros compuestos de este metal), así como otros aditivos y pigmentos. Para obtener productos de las características requeridas es necesario secuenciar adecuadamente los procesos de reticulación y espumado. La transmisión de calor es el mecanismo controlante en este tipo de procesos.

En el caso de la inyección reactiva se inyecta a un molde caliente una mezcla del material fluido, a temperaturas por debajo de las de reticulación y descomposición del agente espumante. El molde se llena por completo y transcurrido el tiempo necesario para las reacciones de reticulación y evolución de gases del agente espumante, se abre el molde teniendo lugar la expansión de la pieza hasta las dimensiones especificadas. El control de las temperaturas y tiempos, así como la homogeneidad de la misma resultan básicos para la obtención de piezas conforme a las especificaciones. El molde podría también llenarse parcialmente, siendo en este caso menores las presiones de cierre necesarias en la prensa. Podrían utilizarse otros procesos para la fabricación de este tipo de materiales, como son la extrusión o el prensado de materiales sólidos, ya sean granulares o en polvo, o el rotomoldeo. En todos los casos la homogeneidad de las mezclas a alimentar también resulta de especial importancia.

Es frecuente, dependiendo de la geometría de las piezas a obtener, utilizar sistemas de calefacción que se insertan en los moldes, con el objeto de disminuir las distancias a las fuentes de calor y mejorar la homogeneidad de la distribución de temperaturas.

Estos procesos son típicos para la preparación de boyas de flotación de redes, flotadores salvavidas, suelas de calzado deportivo y de otros tipos, ruedas de diversos vehículos, planchas para recubrimientos de suelos, barreras acústicas, etc. Todos estos procesos suelen presentar un elevado porcentaje de piezas rechazadas debido a las dificultades intrínsecas de los mismos. Por otra parte es inevitable la generación de cantidades importantes de residuos correspondientes a los bebederos en inyección, recortes de las operaciones de troquelado, etc., que representan una fuente importante de pérdidas en estas instalaciones.

Estos materiales son termoestables y ya no pueden ser conformados por acción del calor, siendo imposible su transformación en productos similares a los que se obtienen en este tipo de procesos. Su reciclado resulta necesario y presenta algunos inconvenientes adicionales ya que, a pesar de ser inertes, presentan un gran volumen específico o baja densidad, lo que supone inevitablemente un coste importante en la recolección y transporte hasta las instalaciones de vertido (donde requieren un espacio importante) o de incineración (donde se podría aprovechar su elevado contenido energético). Por otra parte, su relativamente bajo tonelaje y su dispersión geográfica los hacen poco atractivos a instalaciones como las cementeras que podrían procesarlos sin mayores problemas en sus hornos.

Por ello, resulta conveniente el desarrollar sistemas de reciclado donde se pueda aprovechar las características y propiedades del material tal como es, implicando el menor número de operaciones. En este sentido se han desarrollado numerosos procesos donde se utilizan estos materiales, molidos a diversos tamaños de partícula o troceados en piezas de distintas dimensiones, aglomerados con diferentes aditivos para obtener piezas con objetivos diversos. Como aglomerantes se pueden utilizar distintos adhesivos, del tipo de los poliuretanos, policloroprenos, látex, hot melts, o incluso formulaciones del mismo tipo de las utilizadas para preparar espumas microcelulares de EVA. Es frecuente incorporarlos, molidos al tamaño adecuado y en determinadas proporciones, como cargas a las formulaciones típicas de estas espumas. Esta aplicación no es capaz de absorber la totalidad de los residuos generados. Para otras aplicaciones se presentan distintos problemas que generan la heterogeneidad de los materiales, lo que se traduce en numerosas dificultades en el control, así como procesos excesivamente largos. Todos estos aspectos se acentúan en el caso de piezas de espesores elevados.

El procesado mediante radiación de microondas podría contribuir a la solución de este tipo de problemas. Ciertos materiales son capaces de interaccionar con la radiación de microondas generando calor. La energía se transfiere por la interacción de los campos electromagnéticos a nivel molecular, y las propiedades dieléctricas del material son las responsables de este fenómeno. La interacción de estos campos electromagnéticos con los dipolos de las moléculas,

que representan el principal mecanismo de interacción, provocan la rotación de los mismos produciendo la disipación de energía por el rozamiento que el material opone a esta rotación. La constante dieléctrica y el factor de pérdidas son las magnitudes que caracterizan este tipo de interacciones. Hay otra serie de propiedades que contribuyen a la respuesta dieléctrica de los materiales, como son la polarización electrónica, la atómica, la conducción iónica, los mecanismos de polarización de tipo Maxwell-Wagner.

En materiales dieléctricos, las cargas locales se mueven como respuesta a la aplicación de campos eléctricos. En el interior de estos materiales existe carga libre y carga ligada, el movimiento de la carga ligada provoca la polarización. La polarización de la carga eléctrica, en los casos donde la translación se encuentra restringida, o la polarización de moléculas, donde se encuentra restringida la rotación, se produce un desfase respecto a la aplicación del campo. Durante este tiempo de desfase, que se conoce como tiempo de relajación, se produce una cierta disipación de energía en forma de calor en el material. La calefacción por microondas es el resultado de esta relajación dieléctrica.

Los materiales con elevada conductancia y baja capacitancia (como los metales) presentan grandes factores de pérdidas dieléctricas. Conforme aumenta este factor, la penetración de las microondas se aproxima a cero. Los materiales que presentan este comportamiento son capaces de reflejar las microondas.

15

45

Las propiedades dieléctricas de las resinas termoestables varían con el grado de entrecruzamiento desarrollado en el proceso, que originan un incremento muy marcado de viscosidad. Al aumentar la viscosidad disminuye la posibilidad de movimiento de los dipolos y la disipación dieléctrica disminuye consecuentemente. El comportamiento dieléctrico de los termoplásticos es similar al de muchos materiales cerámicos. Estos materiales son difíciles de calentar hasta que alcanzan una determinada temperatura. Además, la cristalinidad afecta a las propiedades dieléctricas. Los polímeros con una cristalinidad superior al 45% son esencialmente transparentes a las microondas debido a la restricción de los dipolos. Evidentemente, aquellos materiales que no presentan dipolos o no son polarizables, como es el caso del PE o el teflón, también lo son. La adición de materiales de relleno conductivos o con marcadas propiedades dieléctricas como es el caso de las ferritas o determinadas fibras, como las de carbono, modifican considerablemente las propiedades dieléctricas globales.

La posibilidad de procesar materiales poliméricos con microondas depende de su estructura bipolar, de la frecuencia de la radiación, de la temperatura y de los aditivos o rellenos incorporados a la formulación. En el procesado por microondas de materiales compuestos de polímeros, las microondas se acoplan selectivamente con el material de mayores pérdidas dieléctricas.

Así por ejemplo, en el procesado de mezclas de polímeros con fibras poco conductivas, como las de aramida o las de vidrio, las pérdidas dieléctricas globales están marcadas por la matriz polimérica. Contrariamente, en el caso de la utilización de fibras de carbono, éstas determinan las propiedades dieléctricas globales. Como una complicación adicional, las propiedades dieléctricas son anisotópicas y la microestructura tiene un marcado efecto en el comportamiento de las mezclas.

Las propiedades dieléctricas del EVA dependen del contenido en acetato de vinilo. Para bajos porcentajes se comporta prácticamente como el polietileno, resultando prácticamente transparente a la radiación, mientras que es susceptible de mayores interacciones al aumentar el contenido en el citado monómero. Sin embargo, la adición de óxidos del tipo de las ferritas u otros óxidos metálicos lo convierte en un material fácilmente procesable por calefacción por microondas.

El método de obtención de artículos a partir de polímeros espumados utilizando radiación microondas, ya ha sido descrito anteriormente. Además, el agua es un buen absorbente de este tipo de radiación y, por ello, se utiliza como aditivo bajo diferentes formas. Por ejemplo, en la solicitud de patente JP9194620 se describe, como absorbente de la radiación, un material con alto porcentaje de agua como materiales inorgánicos con agua de cristalización, resinas absorbentes o materiales orgánicos absorbentes de bajo peso molecular. La solicitud de patente internacional WO2007067095 describe un método para la obtención de artículos a partir de polímeros espumados donde el calor necesario es aportado por una cierta cantidad de agua que se mantiene expuesta a la radiación microondas. La solicitud de patente europea EP0373441 describen el uso, como agente espumante, para la preparación de partículas espumadas de estireno, de una mezcla de 60% a 90% (molar) de agua y 10% a 40% (molar) de hidrocarburos C4-C5, calentando con microondas. Por otro lado, las solicitudes de patente US4885315 y US4902721 describen el uso de un hidrocarburo halogenado, como agente espumante, impregnando un copolímero entrecruzado de etileno-monóxido de carbono, siendo sometido a una radiación electromagnética de alta frecuencia.

La solicitud de patente CA2000226 cita la dificultad de producir, por métodos convencionales, polímeros espumados de relativo espesor con densidad uniforme y propone una técnica en 2 pasos: la reacción de los agentes implicados y subsiguiente enfriamiento de producto, seguido de su irradiación con microondas. De manera similar, la solicitud de patente internacional WO2004048463 propone un método de procesado en el que los componentes implicados se mezclan con el plástico previamente fundido. La solicitud de patente US4980384 explica la posibilidad de obtener silicona espumada al incluir ferritas en la composición y ser irradiada con microondas. La solicitud de patente WO2007143019 enumera un amplio listado de materiales que se pueden utilizar como absorbedores de las radiaciones microondas, entre los que se encuentran los óxidos metálicos. Esta patente describe la posibilidad de fabricar polímeros con porciones específicas sensibles a la captación de microondas por inclusión del material receptivo en secciones determinadas.

## Descripción de la invención

El procedimiento para la fabricación de espumas de polímero, como por ejemplo PE, EVA (o similares) o sus mezclas, y el reciclado de este tipo de materiales utilizando agentes de espumado químico del tipo azodicarbonamida, por tratamiento de las mezclas de material espumable con, en su caso, la espuma a reciclar, y la concentración óptima de ferritas y calefacción por microondas en las condiciones de tiempo y potencia adecuadas, con el objeto de desarrollar productos de elevado espesor. El procedimiento de la invención permite una distribución uniforme de la temperatura, reducir notablemente los tiempos de procesado y obtener espumas de gran homogeneidad. Además, la homogeneidad en la transmisión de calor que se consigue en el proceso de calefacción de la invención permite la obtención de artículos de elevado espesor.

Las diferencias más significativas del procedimiento de la presente invención con respecto a los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, son los siguientes:

- Empleo, en porcentaje elevado, de residuos plásticos ya espumados y entrecruzados como componente de la formulación empleada en la pieza a producir.
  - El procesado de la pieza se lleva a cabo en una sola etapa; todos los componentes implicados (polímeros+agente absorbente de microondas+fragmentos de residuos) se mezclan inicialmente (se propone un orden de mezcla preferente) y se produce la calefacción de la mezcla conjunta por radiación de microondas. La única carga adicional a un procesado convencional son las ferritas.
    - Todos los componentes de la formulación se mezclan en fase en polvo.
- La presente invención contempla la posibilidad de que los componentes se mezclen inicialmente en una extrusora y sean sometidos a una posterior molienda, con lo que los gránulos resultantes poseen una composición uniforme.
  - Los prototipos fabricados por esta tecnología son piezas que superan los 20 cm de diámetro, frente a espesores de 2.5 cm que se describen en materiales del estado de la técnica anteriores.
  - El agente espumante utilizado es la Azodicarbonamida, no habiendo sido previamente descrito el uso de este compuesto como agente espumante de polímeros como EVA y PE, en contacto con ferritas y radiación de microondas como elemento calefactor.
- Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una espuma polimérica que comprende (a partir de ahora procedimiento de la invención):
  - a. mezclar un polímero termoplástico con un agente absorbente de microondas;
  - b. mezclar la combinación resultante del paso (a) bien con fragmentos de espuma termoestable o un espumante; y
  - c. calentar el polímero obtenido en el paso (b) mediante calefacción por microondas, preferiblemente a una potencia de entre 5-30 kW y más preferiblemente el tiempo de curado térmico es de entre 120 y 900 s.

El polímero termoplástico se puede seleccionar de la lista que comprende polietileno, copolímero de polietileno y acetato de vinilo, poliuretano, polipropileno, otros polímeros termofusibles y espumables o cualquiera de sus combinaciones. Una realización preferida del procedimiento de la invención comprende una proporción del polímero termoplástico de entre 5% y 95% en peso de la composición total.

Este polímero termoplástico está preferiblemente en forma de granza y más preferiblemente está en forma de polvo con un tamaño inferior a  $500~\mu m$ .

El término "fragmentos de polímero termoestable" o "fragmentos de espuma termoestable" se refiere en la presente invención a materiales que ya no pueden ser conformados por acción del calor, siendo imposible su transformación en productos similares a los que se obtienen en procesos típicos a la fabricación de artículos poliméricos espumables y que representan una fuente importante de pérdidas en estas instalaciones, como por ejemplo, pero sin limitarse a piezas rechazadas debido a las dificultades intrínsecas de los mismos, residuos correspondientes a los bebederos en inyección, recortes de las operaciones de troquelado o piezas ya usadas.

Estos fragmentos de polímero termoestable se pueden seleccionar de la lista que comprende polietileno con cargas, copolímero de polietileno y acetato de vinilo con cargas, poliuretano con cargas, polipropileno con cargas, otros polímeros termofusibles y espumables con cargas o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente la proporción de los fragmentos de espuma termoestable es de entre 4,5% y 94,5% en peso de la composición total y más preferiblemente de entre 25% y 75% en peso de la composición total. Pueden estar en forma de polvo con un tamaño de hasta aproximadamente unos 5 cm³, más preferiblemente los fragmentos de espumas de polímero residual tienen un tamaño de entre 8 y 1000 mm³, como por ejemplo pero sin limitarse a un cubo de 2 a 10 mm de lado.

4

45

En el procedimiento de la invención, en vez de fragmentos de polímero termoestable se puede añadir un agente espumante, preferiblemente en proporción entre 0.5 y 4.5% en peso de la composición total.

Los agentes absorbentes de microondas que se pueden utilizar en el procedimiento de la invención, están descritos ampliamente en el estado de la técnica, por ejemplo en la solicitud de patente internacional WO2007143019, preferiblemente los agentes absorbentes son ferritas no sinterizadas en base de Fe y MnO y/o Zn y sus varias formulaciones. Preferiblemente la proporción de agente absorbente es de entre 0.5% y 10% en peso de la composición total.

Opcionalmente, en el procedimiento de la invención, además de los componentes descritos se puede añadir al menos un agente plastificante, preferiblemente hasta un 50% en peso de la composición total; un agente entrecruzante, preferiblemente hasta un 5% en peso de la composición total o un catalizador, preferiblemente hasta un 5% en peso de la composición total. Opcionalmente, se puede añadir un agente espumante, preferiblemente hasta un 5% en peso de su composición total, cuando se había adicionado fragmentos de espuma termoestable de acuerdo con el procedimiento inicial o bien fragmentos de espuma termoestable, preferiblemente hasta un 94.5% en peso de su composición total, cuando se había adicionado un agente espumante al inicio.

Una realización preferida del procedimiento de la invención, comprende el siguiente orden de mezclado de sus componentes:

- i. primero el polímero termoplástico con el agente absorbente de microondas junto con el agente espumante, adicionando después el catalizador, agente entrecruzante, plastificante y/o cualquier otro aditivo (cargas, pigmentos, ...);
- ii. adición de los fragmentos de espuma termoestable a la mezcla (i); y
- iii. mezclado.

20

25

35

40

45

50

55

Otra realización preferida del procedimiento de la invención, comprende al menos una de las siguientes etapas adicionales:

- d. extrusión y/o molienda de la mezcla obtenida en el paso (i) especialmente cuando alguno de los componentes está en forma de granza.
- e. extrusión y/o molienda de la mezcla obtenida en el paso (b) o en el paso (iii).

Otra realización más preferida del procedimiento de la invención, comprende la siguiente etapa adicional:

f. volcado de la mezcla obtenida en el paso (c) en un molde transparente.

El molde transparente puede reutilizarse después de desmoldarse la pieza fabricada o puede quedar incorporado a la misma. El material del que está compuesto el molde puede ser plástico transparente termo-resistente o vidrio transparente. Más preferiblemente el material plástico es teflón o polietileno de alta densidad.

Otra realización aún más preferida del procedimiento de la invención, comprende:

g. el enfriamiento hasta temperatura ambiente de la espuma polimérica para obtener el artículo concreto que se ha moldeado.

Mediante el procedimiento de la invención se obtienen productos homogéneos de elevado espesor que dependiendo del molde utilizado tendrá una aplicación concreta.

Por tanto, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a artículos de espuma polimérica de elevado espesor. Entendiendo por "elevado espesor" a un espesor superior a unos 2,5 cm, llegándose a obtener artículos de espesor superior a 15 cm e incluso a 20 cm.

Como ejemplo de aplicación de las espumas poliméricas obtenibles por el procedimiento de la presente invención puede ser la fabricación de protectores para los postes de las biondas de las carreteras o protectores para los postes de las señales de tráfico. En ambas aplicaciones, el principal inconveniente deriva del elevado espesor de la pieza y la dificultad del control de temperatura.

El objeto de estos protectores es la minimización de los riesgos de accidente, especialmente para los motoristas que pueden impactar con su cuerpo en estos postes. Por ello, su recubrimiento con una espuma de unas características apropiadas para la absorción de la energía del impacto reduce notablemente las consecuencias del mismo. Con este objetivo, resulta necesario un material capaz de llevar al mínimo el riesgo de lesiones durante un impacto de un

cuerpo de 86.5 kg a 60 km/h según los tres índices biomecánicos representativos de lesiones en la cabeza, cuello y tórax respectivamente indicados en el informe UNE 135900-1 y UNE 135900-2 (Informe para la Evaluación del Comportamiento de los Sistemas de Protección de Motociclistas en las Barreras de Seguridad y Petriles) del año 2005 elaborado por la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

5

Por ello, se requiere un recubrimiento de los postes de biondas con geometría C por materiales absorbedores de impactos, entre otras formas y tamaños, con diámetro 20-30 cm y espesor mínimo de 2 cm. Para reducir la mano de obra sería deseable realizarlas en una sola etapa llevando ya incorporado el poste metálico (o del material que se seleccione con este objeto). Este tipo de piezas son realizables por los métodos convencionales, pero dada la baja conductividad térmica de las espumas requieren tiempos de proceso muy elevados y la utilización de numerosos elementos calefactores dispuestos en distintos puntos del espesor de la pieza.

La incorporación de material a reciclar (como las propias espumas de EVA) complicaría aún más el proceso por una baja conductividad térmica. Sin embargo, estas dificultades que presenta el proceso convencional pueden resolverse fácilmente utilizando las microondas y los materiales apropiados en las proporciones adecuadas, es decir, mediante

el procedimiento de la presente invención. El hecho de que polímeros como por ejemplo PE, EVA o sus mezclas sean prácticamente transparentes a la radiación y que las ferritas interaccionen marcadamente con ella hace que las formulaciones desarrolladas sean procesables en tiempos muy reducidos, con una homogeneidad de temperatura adecuada

y desarrollando unas propiedades uniformes en las piezas.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la espuma polimérica de la invención, para fabricar piezas que se pueden seleccionar de la lista que comprende protectores para los postes de las biondas de las carreteras, protectores para los postes de las señales de tráfico, boyas de flotación de redes, boyas de balizamiento, flotadores salvavidas, ruedas de vehículos, suelas de calzado, planchas para recubrimiento de suelos o barreras acústicas.

0

Otro aspecto más de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de protectores para los postes de las biondas de las carreteras y/o protectores para los postes de las señales de tráfico mediante fabricación *insitu* de la pieza metálica en el interior del protector o mediante la fabricación del protector de manera independiente, para un posterior montaje de la pieza metálica.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a poste de biondas o de señales con un protector a su alrededor que comprende artículos de espuma polimérica de la invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

40

45

# Breve descripción de las figuras

- Fig. 1 Representa un prototipo obtenido en horno convencional. Muestra sin espumante.
- Fig. 2 Representa un prototipo obtenido en horno convencional. Muestra con espumante.
- Fig. 3 Representa un prototipo obtenido en horno convencional. Muestra con espumante.
- Fig. 4 Representa un prototipo obtenido en horno microondas. Muestra con espumante y dispersión de ferritas.

# **Ejemplos**

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención.

Los productos utilizados fueron los siguientes:

- 60
- EVA virgen. Se ha utilizado un EVA, con 27.5% en contenido de Acetato de Vinilo, densidad 0.943 g/cm³, temperatura de fusión de 87°C e índice de fluidez (MFI) de 400 g/10 min. El tamaño de partícula es inferior a 100 μm.
- Polietileno. Polietileno de baja densidad. Su densidad fue de 0.918 g/cm³, su índice de fluidez de 6.0 g/10 min y temperatura de fusión 127°C. El tamaño de partícula inferior a 100 μm.
  - Agente espumante (o agente químico de expansión). Se utilizó AzoDiCarbonamida (ADC). Su temperatura de descomposición fue de 200°C y tamaño de partícula de 5.7 μm.

- Catalizador (o activador del agente espumante). Óxido de zinc (ZnO) en forma de polvo muy fino. Su función fue la disminución de la energía de activación de la reacción de descomposición del agente espumante.
- Plastificante. Ftalato de di-isononilo (DINP). Plastificante en base de aceite mineral refinado.
- Residuos de EVA. Desechos de EVA espumado y procesado (densidad entre 0.2 y 0.8 g/cm³) y molido, procedente de la línea de producción de suelas de calzado.
- Ferritas. No sinterizadas en base a óxidos de hierro, zinc y manganeso.

A continuación se muestran varios ejemplos que ilustran la invención.

15 Ejemplo 1

Preparación de planchas

Se prepararon planchas de 5 mm de espesor con distintas proporciones de reactivos y en distintos tipos de hornos, estudiando las propiedades de las mezclas ante fuertes impactos.

#### 1.1. En horno convencional

25

30

35

40

45

5

10

#### 1.1.1. Sin espumante

Se prepararon muestras con distintas proporciones: EVA puro, plastificante y residuos de EVA. La Tabla 1 muestra las composiciones estudiadas:

TABLA 1

Composición de las muestras utilizadas para la preparación de planchas en horno convencional

	Concentración (%)		
Muestra	EVA puro	Plastificante	EVA residuo
Muestra 1	24	38	38
Muestra 2	29	14	57
Muestra 3	38	31	31
Muestra 4	48	14	38

El EVA puro y el plastificante se mezclaron previamente y la premezcla obtenida se fundió en un horno convencional a 180°C durante un tiempo de 15 minutos. Los residuos de EVA y la premezcla fundida se mezclaron rápidamente, hasta conseguir un buen reparto de la premezcla por las superficies del residuo. El enfriamiento de la mezcla tuvo lugar en el molde al que se le aplicó una ligera presión, suficiente para aglomerar los trozos de residuo.

Para el análisis de las propiedades de impacto se ha utilizado un equipo DARTTESTER DAS 2000 cargado con una masa de 3.310 kg a una altura de 1 m. La velocidad y energía de impacto es de 4.43 m/s y 32.46 J respectivamente. La Tabla 2 refleja los valores de la máxima fuerza de impacto que soportan las planchas de cada muestra antes de iniciar su deformación.

#### TABLA 2

Máxima fuerza de impacto que soportan planchas de 5 mm de espesor antes de iniciar su deformación (muestras sin espumante)

Muestra	Fuerza (N)
Muestra 1	250
Muestra 2	540

65

Muestra 3	450	
Muestra 4	800	

#### 1.1.2. Con espumante

5

15

20

2.5

35

40

45

50

Con el fin de dotar de una mayor deformabilidad elástica al prototipo final, se ha estudiado el espumado del EVA puro utilizado como aglomerante de los residuos. Las muestras preparadas se presentan en la Tabla 3.

# TABLA 3

Muestras utilizadas para la preparación de planchas con espumante en horno convencional

	Concentración (%)				
Muestra	EVA	Plastificante	EVA residuo	Espumante	Catalizador
Muestra 5	43	21	34	2	•
Muestra 6	42	22	33	2	1

Los componentes se mezclaron inicialmente durante varios minutos para conseguir una mayor homogeneización de la mezcla, que se calentó en un horno convencional a 180°C durante un tiempo de 15 minutos.

La Tabla 4 refleja los valores de la máxima fuerza de impacto que soportan planchas de 5 mm de espesor de cada muestra antes de iniciar su deformación.

#### TABLA 4

Máxima fuerza de impacto que soportan planchas de 5 mm de espesor antes de iniciar su deformación (muestras con espumante)

Muestra	Fuerza (N)
Muestra 5	650
Muestra 6	580

La presencia de espumante confiere a la muestra mayor flexibilidad, sin perder propiedades mecánicas.

#### Conclusiones

De acuerdo con los ensayos llevados a cabo, un ciclo normal de fabricación implicaría el precalentamiento del horno hasta la temperatura deseada seguida por la carga de la masa al horno. Esta masa se deja curar durante un mínimo de 15 min a la temperatura de operación antes de que se proceda a la mezcla con los residuos y posterior enfriamiento. La duración total necesaria para un ciclo completo sin el enfriamiento de la pieza puede durar hasta 35 min.

Conforme aumenta el espesor de la plancha, la transmisión de calor en el interior de la pieza va mostrando deficiencias.

#### 1.2. En horno microondas

La sustitución del horno convencional por un horno calefactado por microondas, junto con la dispersión de ferritas en la mezcla, simplifica el proceso, reduce el tiempo de producción de las piezas y mejora la transmisión de calor en su interior.

#### 1.2.1. Sin espumante

5

10

15

20

25

Utilizando la misma composición de la Muestra 2 descrita en el punto 1.1.1., se han preparado 4 mezclas añadiendo porcentajes diferentes de ferritas (Tabla 5).

TABLA 5

Composición de las muestras utilizadas para la preparación de planchas en horno microondas

	Concentración (%)			
Muestra	EVA puro	Plastificante	EVA residuo	Ferritas
Muestra 7	28	14	56.5	1.5
Muestra 8	28	14	55	3
Muestra 9	27	13	53	7
Muestra 10	25	12.5	50	12.5

Las muestras fueron curadas, utilizando un molde de teflón transparente, en el horno microondas. Todas las muestras presentan características similares a las del prototipo fabricado en el horno convencional y no ha habido variación significativa en las propiedades de resistencia al impacto entre prototipos fabricados por el método convencional y en el horno microondas. Sin embargo, el tiempo de curado en el horno microondas ha sido: 780 s, 120 s, 95 s y 50 s para las muestras 7, 8, 9 y 10 respectivamente.

# 30 1.2.2. *Con espumante*

Se han preparado planchas de distintos espesores (entre 5 mm y 5 cm) con la siguiente composición: 20 phr de EVA puro, 100 phr de EVA residuos, 20 phr de plastificante, 5 phr de espumante, 3 phr de catalizador y 5 phr de ferritas (porcentajes en peso de la composición total: 13.1% de EVA puro, 65.4% de EVA residuos, 13.1% de plastificante, 3.2% de espumante, 2% de catalizador y 3.2% de ferritas), en horno microondas. Se observa que ha tenido lugar el espumado completo del EVA puro presente en la composición de la mezcla y un alto nivel de aglomeración de los residuos en todos los casos.

# 40 Conclusiones

De acuerdo con los ensayos llevados a cabo, el empleo de un horno microondas como sustituto de un horno convencional, introduciendo un 3% de ferritas en la mezcla a tratar, reduce aproximadamente 7 veces el tiempo de curado de la plancha y simplifica el proceso global.

Los resultados demuestran que las ferritas dispersadas en la mezcla captan las microondas y transmiten el calor necesario para el espumado del EVA puro en cada parte de la masa obtenida.

## 50 Ejemplo 2

45

55

Preparación de protectores de postes de biondas de carretera (piezas de espesor elevado)

Se prepararon prototipos a tamaño real de protectores cilíndricos de biondas de carretera.

#### 2.1. En horno convencional

Se construyó un molde cilíndrico de acero de 0.4 cm de espesor, 40 cm de alto y 20 cm de diámetro interno en donde la viga a proteger se situó en forma excéntrica.

#### 2.1.1. Sin espumante

El prototipo se fabricó siguiendo el procedimiento utilizado en la fabricación de planchas. La composición de las muestras era similar a la Muestra 2 (29% de EVA puro, 14% de plastificante y 57% de residuos) ya que incluye un porcentaje alto de residuos a reciclar frente al contenido de EVA virgen y la fuerza de impacto que soporta antes de

iniciar su deformación es alta. La pieza obtenida presenta un aspecto uniforme (Fotografía 1). En todas las muestras ensayadas, el valor medio del esfuerzo absorbido por el prototipo ha sido de 15000 N, aunque éste presentaba una excesiva rigidez.

#### 2.1.2. Con espumante

Análogamente al estudio llevado a cabo con planchas de bajo espesor y con el fin de dotar de una mayor deformabilidad elástica al prototipo final, se ha estudiado el espumado del EVA puro utilizado como aglomerante de los residuos. Las muestras se prepararon con la siguiente composición: 20 phr de EVA puro, 100 phr de EVA residuos, 20 phr de plastificante, 5 phr de espumante y 3 phr de catalizador (porcentajes en peso de la composición total: 13.5% de EVA puro, 67.6% de EVA residuos, 13.5% de plastificante, 3.4% de espumante y 2% de catalizador). Para asegurar la homogeneización, los compuestos se mezclaron en el siguiente orden: EVA puro + espumante (mezcla 1), mezcla 1 + plastificante + catalizador (mezcla 2), EVA residuo + mezcla 2 (mezcla final). La mezcla así obtenida se introdujo en el molde para la obtención del prototipo. Se introdujo en un horno convencional a 180°C durante 15 min. El enfriamiento posterior se llevó a cabo de modo natural (durante aproximadamente 2 h).

El proceso presenta deficiencias importantes en cuanto a la calidad de la masa obtenida y el espumado del EVA puro. El principal problema encontrado es que las partes interiores de la masa en el molde están aisladas térmicamente y el estado físico de la masa en estas partes después del proceso es el mismo que antes de su introducción al horno (Fotografías 2 y 3).

Se observa que ha tenido lugar el espumado de EVA de la masa más próxima a la pared del molde, lo que demuestra que ha habido una importante diferencia de temperatura (hasta 120°C teniendo en cuenta que la temperatura de operación ha sido de 180°C) a lo largo de la sección de la masa. Este gradiente se debe al mayor espesor de la pieza a fabricar junto a la baja conductividad térmica de los residuos de EVA que llegan a actuar como aislantes térmicos. Por tanto, para procesar este tipo de piezas en hornos convencionales sería necesario alargar considerablemente los tiempos y reducir la temperatura (para evitar la descomposición en las zonas exteriores) o suministrar calor por la zona interna de la pieza, lo que supondría una importante complicación del molde y/o del horno.

#### Conclusiones

La reutilización de residuos poliméricos termoestables en la fabricación de piezas implica el empleo de aglomerantes que puedan actuar de adhesivos entre los residuos, pudiendo ser un polímero virgen espumado lo que cause tal efecto. Sin embargo, el empleo de hornos convencionales para la fabricación de piezas de espesor elevado no resulta apropiado, conduciendo a curados incompletos por la baja conductividad térmica de los residuos que ocasiona un importante gradiente térmico en el interior de la pieza.

#### 2.2. En horno microondas

Tal como se comprobó en la fabricación de planchas de bajo espesor, el empleo de un horno microondas, junto con la dispersión de ferritas en la mezcla, simplifica el proceso, mejora la transmisión de calor en el interior de la pieza y reduce su tiempo de producción. Para el desarrollo del proceso se utilizó un molde cilíndrico de teflón similar al que se había fabricado en acero.

50

# 2.2.1. Con espumante

Se han preparado prototipos de protectores de postes de biondas de carretera con la misma composición que los prototipos preparados en horno convencional (20 phr de EVA puro, 100 phr de EVA residuos, 20 phr de plastificante, 5 phr de espumante y 3 phr de catalizador) a la que se ha añadido diferente contenido en ferritas. El tiempo de procesado es función de la concentración de ferritas y la potencia del horno. Para el caso del prototipo fabricado (Fotografía 4), el proceso se optimizó con una concentración de 5 phr de ferritas, una potencia de horno aproximada de 10 kW y un tiempo de curado de 5 min. La mezcla se introdujo en un molde de teflón. Se observa que ha tenido lugar el espumado uniforme y completo del EVA puro presente, sin observarse ningún gradiente de temperatura a lo largo de la pieza. Se aprecia un nivel homogéneo de aglomeración de los residuos y se reducen marcadamente los tiempos de procesado.

#### Conclusiones

La reutilización de residuos poliméricos termoestables en la fabricación de piezas de espesor elevado es posible utilizando hornos microondas para el curado, incluyendo ferritas en la composición de la mezcla a procesar y utilizando un molde de material polimérico transparente. Se consigue una transmisión de calor uniforme y una disminución significativa del tiempo de procesado. La pieza obtenida resulta homogéneamente aglomerada en todo su espesor. El tiempo de procesado es función de la concentración de ferritas y la potencia del horno.

#### REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para la obtención de una espuma polimérica que comprende:
  - a. mezclar un polímero termoplástico donde la proporción del polímero termoplástico es de entre 5% y 95% en peso de la composición total con un agente absorbente de microondas con una proporción de 0,5% y 10%;
  - b. mezclar la combinación resultante del paso (a) con fragmentos de espuma termoestable donde la proporción de la espuma termoestable es preferiblemente de entre 25% y 75% en peso de la composición total o un espumante de entre 0,5% y 4,5% en peso de la composición total; y
    - c. calentar la combinación obtenida en el paso (b) mediante calefacción por microondas.

15

50

65

10

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente absorbente de microondas es ferrita de hierro, manganeso y/o zinc.
- 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el polímero termoplástico se selecciona de la lista que comprende polietileno, copolímero de polietileno y acetato de vinilo, poliuretano, polipropileno, otros polímeros termofusibles y espumables o cualquiera de sus combinaciones.
  - 4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el polímero termoestable está en forma de granza.
- 5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde el polímero está en forma de polvo con un tamaño inferior a  $500 \, \mu \text{m}$ .
- 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde los fragmentos de polímero termoestable se selecciona de la lista que comprende polietileno con cargas, copolímero de polietileno y acetato de vinilo con cargas, poliuretano con cargas, polipropileno con cargas, otros polímeros termofusibles y espumables con cargas o cualquiera de sus combinaciones.
- 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde los fragmentos de espumas de polímero están en forma de polvo con un tamaño de hasta 5 cm<sup>3</sup>.
  - 8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde los fragmentos de espumas de polímero residual tienen un tamaño de entre 8 y 1000 mm<sup>3</sup>.
- 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el calentamiento de la mezcla se lleva a cabo en un horno microondas de potencia entre 5-30 kW
  - 10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el tiempo de calentamiento es de entre 120 y 900 s.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que además comprende la adición al menos de un agente plastificante o un agente entrecruzante.
  - 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que además comprende la adición de bien un agente espumante, cuando se había adicionado fragmentos de espuma termoestable según el paso (b), o bien fragmentos de espuma termoestable cuando se había adicionado un agente espumante según el paso (b).
    - 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, que además comprende un catalizador.
- 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde la proporción de plastificantes es de hasta 50% en peso de la composición total, la proporción de agentes entrecruzante, espumante y catalizador es de hasta un 5% en peso de la composición total y la proporción de fragmentos de espuma termoestable es de hasta 94.5% en peso de la composición total.
- 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde el orden de mezclado para obtener el polímero del paso (b) es el siguiente:
  - i. primero el polímero termoplástico con el agente absorbente de microondas junto con el agente espumante, adicionando después el catalizador, agente entrecruzante, plastificante y/o cualquier otro aditivo;
  - ii. adición de los fragmentos de espuma termoestable a la mezcla (i); y
  - iii. mezclado.

- 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que además comprende:
  - d. extrusión y/o molienda de la mezcla obtenida en el paso (i) especialmente cuando alguno de los componentes está en forma de granza.

5

- 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que además comprende:
  - e. extrusión y/o molienda de la mezcla obtenida en el paso (b) o en el paso (iii).

10

- 18. Procedimiento según la reivindicación 17, que además comprende:
  - f. volcado de la mezcla obtenida en el paso (c) en un molde transparente.

15

20

- 19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde el molde es de un material plástico transparente termo-resistente o vidrio.
- 20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde el material plástico es teflon o polietileno de alta densidad.
  - 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que además comprende:
    - g. enfriamiento hasta temperatura ambiente de la espuma polimérica.

25

30

- 22. Artículo de espuma polimérica obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.
- 23. Uso del artículo de espuma polimérica según la reivindicación 22 para la fabricación de piezas de elevado espesor.
- 24. Uso según la reivindicación 23, donde las piezas de elevado espesor se seleccionan de la lista que comprende protectores para los postes de las biondas de las carreteras, protectores para los postes de las señales de tráfico, boyas de flotación de redes, boyas de balizamiento, flotadores salvavidas, ruedas de vehículos, suelas de calzado, planchas para recubrimiento de suelos o barreras acústicas.

25. Procedimiento para la obtención de protectores para los postes de las biondas de las carreteras y/o protectores para los postes de las señales de tráfico mediante fabricación *in-situ* de la pieza metálica, en el interior del protector o mediante la fabricación del protector de manera independiente con la espuma polimérica según la reivindicación 22, para un posterior montaje de la pieza metálica.

26. Poste de biondas o de señales con un protector a su alrededor que comprende artículos de espuma polimérica según la reivindicación 22.

45

50

55

60

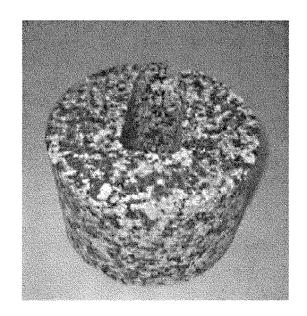


FIG. 1

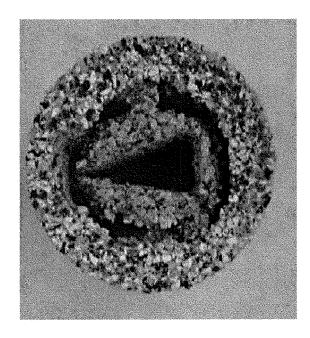


FIG. 2

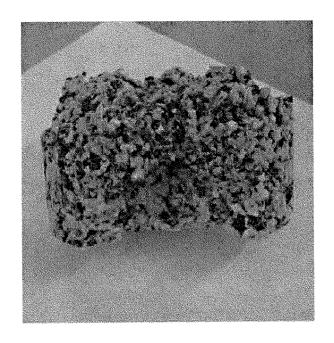


FIG. 3

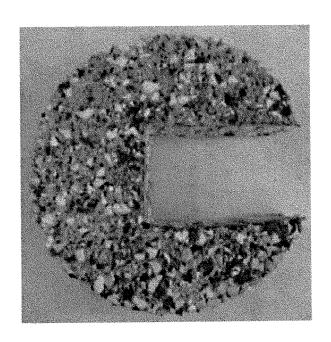


FIG. 4



① ES 2 341 424

(21) Nº de solicitud: 200803579

22 Fecha de presentación de la solicitud: 17.12.2008

32 Fecha de prioridad:

# INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51)	Int. Cl.:	Ver hoja adicional	

## **DOCUMENTOS RELEVANTES**

ategoría	56)	Documentos citados F	Reivindicacione afectadas
X		MOTOR CO LTD) 20.02.2001, (resumen) O-EPODOC]. Recuperado el 12.03.2010.	1,4,5, 11-13,15, 18-28
Α	EP 0526872 A1 (SANWA KA línea 47 - página 6, línea 19.	KO CO) 10.02.1993, página 2,	1-28
Α	US 2002002208 A1 (BRYAN párrafo [9]; páginas 3-4; párra párrafos [69],[71].	MARTEL et al.) 03.01.2002, página 2, afos [53-57]; página 6,	1-28
Α	US 5128073 A (ALLEN et al.) reivindicaciones 1,4,16,24.	) 07.07.1992, columna 4, líneas 19-26;	1-28
Α	KR 20050013450 A (LEE SU	ING YULL) 04.02.2005, resumen.	20-28
Categori	ía de los documentos citados		
X: de parti Y: de parti misma	icular relevancia icular relevancia combinado con otro/s o categoría el estado de la técnica	O: referido a divulgación no escrita	
	nte informe ha sido realizado todas las reivindicaciones	☐ para las reivindicaciones nº:	
Fecha d	e realización del informe 17.05.2010	Examinador A. Colomer Nieves	Página 1/4

# INFORME DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

 $N^{\circ}$  de solicitud: 200803579

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C08J 9/228 (2006.01) C08J 11/04 (2006.01) B29C 44/00 (2006.01) B29K 501/12 (2006.01) B29K 503/06 (2006.01)
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08J, B29C , B29K
Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
INVENES, EPODOC

#### **OPINIÓN ESCRITA**

Nº de solicitud: 200803579

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.05.2010

#### Declaración

**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)** Reivindicaciones 2-4,6-22,25-28 **SÍ** 

Reivindicaciones 1,5,23,24 NO

 Actividad inventiva
 Reivindicaciones
 3,6-10,14,16,17
 SÍ

 (Art. 8.1 LP 11/1986)
 Reivindicaciones
 1,2,4,5,11-13,15,18-28
 NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial.** Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

# Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

#### **OPINIÓN ESCRITA**

Nº de solicitud: 200803579

#### 1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	JP 2001047457 A	20-02-2001
D02	EP 0526872 AB	10-02-1993
D03	US 2002002208 A	03-01-2002
D04	US 5128073 A	07-07-1992
D05	KR 20050013450 A	04-02-2005

# 2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un proceso de obtención de espumas poliméricas que comprende mezclar un polímero termoplástico con un agente absorbente de microondas, añadir fragmentos de espuma termoestable o un espumante y calentar la mezcla mediante calefacción por microondas.

La adición de fragmentos de espuma termoestable permite el aprovechamiento de estos residuos y las ferritas incluidas en la composición favorecen una distribución uniforme del calor dando lugar a espuma homogénea de elevado espesor.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de espumas poliméricas donde se mezcla una resina termoplástica granular con un agente absorbente de microondas, se añade un agente espumante y se calienta mediante microondas para dar lugar a una producto resinoso espumado. Por tanto, las reivindicaciones 1,5,23 y 24 carecen de novedad según lo divulgado en D01 (Art. 6.1 de LP).

Los porcentajes seleccionados en la reivindicación 2 para cada uno de los componentes de la composición, son amplios y no implican propiedades inesperadas respecto al estado de la técnica, por tanto, dicha reivindicación carece de actividad inventiva.

El uso de ferritas descrito en la reivindicación 4 constituye una selección obvia que un experto en la materia realizaría sin esfuerzo inventivo dentro de los compuestos absorbedores de microondas, por lo que dicha reivindicación carece de actividad inventiva.

En cuanto a las reivindicaciones 11 y 12 relativas a la potencia de microondas usada y al tiempo de calentamiento, dependen de la concentración de agente absorbente utilizado, por lo que resulta obvio para un experto en la materia controlar estos parámetros para alcanzar el resultado deseado.

La adición a la mezcla de un plastificante o entrecruzante (ver D02 página 3, líneas 22-26), un catalizador (ver D03, reivindicación 149), así como someter a la mezcla a una etapa de extrusión (ver D04 columna 4, líneas 19-26), resultan prácticas comunmente utilizadas en el campo de fabricación de espumas, por lo que las reivindicaciones 13, 15,18 y 19 carecen de actividad inventiva a la vista del estado de la técnica.

El enfriado y moldeo posterior de la mezcla para dar lugar a piezas recubiertas por las espumas poliméricas obtenidas según el procedimiento de la invención, se encuentra a su vez divulgado en D05 (ver resumen), por lo que las reivindicaciones 20-28 carecen de actividad inventiva.

Por tanto, las reivindicaciones 2,4,11-13,15 y 18-28 carecen de actividad inventiva según el Art. 8.1 de LP.

En cuanto a las reivindicaciones 3,6-10,14,16 y 17 relativas a la inclusión de residuos de espuma polimérica en la composición, presentan novedad y actividad inventiva, ya que no se ha encontrado en el estado de la técnica una composición que reutilice los desechos de espumas termoestables, y que, junto a un espumante químico y una dispersión de ferritas en la composición, proporcione una espuma del espesor y homogeneidad que la obtenida por medio de la invención. (Art 6.1 y 8.1 de LP).