

# ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO PARA EL SECTOR DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA

***Autores:***

*David Juárez Varón  
Santiago Ferrándiz Bou  
Rafael Balart Gimeno*

***Editor:***

*David Juárez Varón*



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

Ingeniería y Tecnología

**3ciencias**



# ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO PARA EL SECTOR DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA

**Autores:**

*David Juárez Varón  
Santiago Ferrándiz Bou  
Rafael Balart Gimeno*

**Editor:**

*David Juárez Varón*

*Escuela Politécnica Superior de Alcoy  
Universitat Politècnica de València*



**Editorial Área de Innovación y Desarrollo, S.L**

Quedan todos los derechos reservados. Esta publicación no puede ser reproducida, distribuida, comunicada públicamente o utilizada, total o parcialmente, sin previa autorización.

© del texto: **el autor**

ÁREA DE INNOVACIÓN Y DESARROLLO, S.L.

C/ Els Alzamora, 17 - 03802 - ALCOY (ALICANTE) [info@3ciencias.com](mailto:info@3ciencias.com)

Primera edición: **Febrero 2015**

ISBN: **978-84-943486-4-8**

Nº DE DEPÓSITO LEGAL: **A 883 - 2014**

Registro: **20151482**

## ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	7
II. ANÁLISIS .....	11
II.1. PLÁSTICOS FLEXIBLES EN EL SECTOR ORTOPÉDICO Y SECTOR PUERICULTURA. ....	13
II.2. ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS.....	23
II.3. MATERIALES PARA LA MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO .....	53
III. REFERENCIAS .....	71
V. APÉNDICES.....	91
IV.1. ÍNDICE DE TABLAS .....	92
IV.2. ÍNDICE DE FIGURAS.....	93

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

## **I. INTRODUCCIÓN**

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

El contexto de la investigación que se recoge a en el presente trabajo contiene diversos aspectos relacionados con los elastómeros termoplásticos empleados de manera común en el sector de ortopedia del pie y de puericultura ligera, así como la mejora del confort térmico y con el estado del conocimiento de la materia.

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

## **II. ANÁLISIS**

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Se han revisado numerosos trabajos relacionados con elastómeros termoplásticos y mejora del confort térmico, tanto a nivel de tesis doctorales como a nivel de publicaciones.

### **II.1. PLÁSTICOS FLEXIBLES EN EL SECTOR ORTOPÉDICO Y SECTOR PUERICULTURA.**

#### **SECTOR ORTOPÉDICO**

El sector ortopédico engloba patologías cubiertas por encajes termoconformados, órtesis, corsés, corsés-asientos y verticalizadores. Cada ámbito de emplea diferentes materiales, rígidos o flexibles, en base a la función que desempeñen en el elemento final [proteor, 2010].

Para ello se desarrollan procesos de termoconformado, laminación, espumas rígidas y preformas, forraje, cinchas, colchones y protecciones, y quincallería. Algunos materiales empleados en termoconformado son: ortochoc, polietileno rígido y blando, polipropileno, petg (polietileno tereftalato glicol), transpet, surlyn, thermoflex y termoplásticos de baja temperatura. En órtesis son empleados materiales como: resinas, aditivos para resinas, pva (acetato de polivinilo) y tejidos con carbono. Las espumas empleadas son espumas de poliuretano y en forraje se emplean pieles, cuero y símil, silicona y textiles.

Jansson, J. F. <sup>[Jansson, 1988]</sup> analiza los materiales poliméricos para ortopedia. Detrás de la selección de materiales está la búsqueda y desarrollo de características biocompatibles, como polímeros biocompatibles <sup>[Sertl, 1991]</sup> que permiten una mejora de la estabilidad y reparación de hueso, incluyendo posibilidad de ser vehículo para terapia antibiótica coadyuvante. Schmittfournier, J. A. <sup>[Schmittfournier, et al., 1989]</sup> propone el uso de un polímero biocompatible para el tratamiento de prótesis totales. Merendino, J. <sup>[Merendino, et al., 1984]</sup> analiza el uso de polímeros biocompatibles para el tratamiento de fracturas en procedimientos reconstructivos en ortopedia. El empleo de polímeros degradables, basados principalmente en mezclas y copolímeros de poli (L-láctico) (PLLA) y poli (L-glicólico) (PGA), ha centrado el estudio actual en el uso de polímeros naturales degradables <sup>[Knowles, 1993]</sup>, puesto que poseen mejores propiedades mecánicas y son procesados térmicamente de manera fácil y accesibles.

Entre los diferentes plásticos flexibles empleados en ortopedia se encuentran los polietilenos blandos, PVA film para laminación, el caucho natural y la silicona líquida inyectada.

Éste último es el material más empleado y su destino va principalmente dirigido a la ortopedia del pie, tanto en órtesis (elementos que se insertan en los zapatos para

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

corregir formas de caminar anormales o irregulares), como en plantillas que ayudan al confort y a la amortiguación del impacto.

A continuación se muestran en la Figura 0-1 ejemplos de uso de la silicona en ortopedia del pie:



Plantillas



Almohadillas para confort



Almohadillas metatarsiales



Protectores



Protectores



Talonera amortiguación

**Figura II-1. Disposición de artículos de silicona empleados en ortopedia de pie (fuente: Ortogrup).**

## **SECTOR PUERICULTURA**

La industria de la puericultura abarca principalmente productos para alimentación, baño, sueño, seguridad, lactancia, higiene, mobiliario, juego y paseo.

Los materiales plásticos se emplean principalmente en las áreas de alimentación y lactancia (puericultura ligera), como son los chupetes, biberones, calienta-biberones, tetinas y boquillas, esterilizadores de biberones, platos, cubiertos, tazas y vasos.

Entre los materiales plásticos empleados destacan los policarbonatos (a extinguir a partir del 1 de Junio de 2011 por contener bisfenol A [UE, 2011], siendo sustituido por poliamida y ocasionalmente copoliéster), el polipropileno, poliuretano termoplástico, el caucho natural (látex) y la silicona líquida inyectada.

Consecuentemente, los materiales plásticos flexibles más empleados son el caucho natural (tetinas de biberón y de chupetes) y, en mayor medida, la silicona líquida inyectada (empleada en tetinas de biberón y chupete, cucharas y tapas de biberón) – Figura .



**Figura II-2. Disposición de artículos de silicona líquida inyectada empleados en puericultura ligera (fuente: Suavinex).**

## SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

### PROPIEDADES DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

Las siliconas son materiales de naturaleza polimérica, formados por una cadena alternada de átomos de silicio y de oxígeno <sup>[Franta, 1989]</sup>.

Cada silicona tiene dos grupos unidos a la misma y éstos pueden ser grupos orgánicos—Figura.

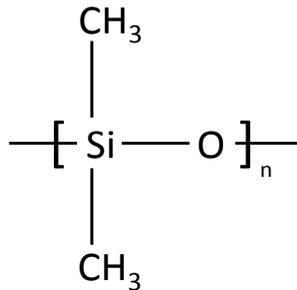


Figura II-3. Estructura monomérica de la silicona.

Las siliconas constituyen buenos elastómeros porque la cadena principal es muy flexible. Los enlaces entre un átomo de silicio y los dos átomos de oxígeno unidos son altamente flexibles y el ángulo formado por estos enlaces puede abrirse y cerrarse sin demasiados problemas. Esto hace que toda la cadena principal sea flexible – Figura II-4.

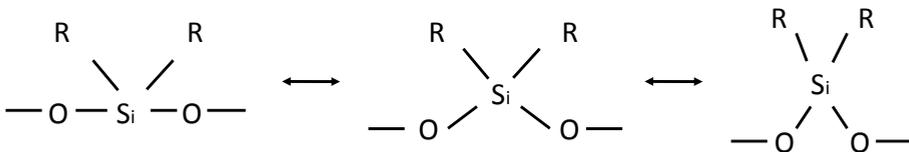


Figura II-4. Representación esquemática de la flexibilidad de la cadena principal de la silicona.

Gracias a su estructura química se logran resultados técnicos y estéticos especiales difíciles de obtener con los productos tradicionales, y puede ser esterilizada por óxido de etileno, radiación y repetidos procesos de autoclave.

Kosfel <sup>[Kosfeld, et al., 1983]</sup> propone una caracterización física y química de los cauchos de silicona como punto de partida de este tipo de materiales. Chan-Park <sup>[Chan-Park, et al., 2003]</sup> caracteriza una resina sólida de silicona que potencialmente puede ser usada como matriz para compuestos reforzados con fibras a altas temperaturas.

Jia <sup>[Jia, et al., 2004, Jia, et al., 2003]</sup> ofrece una simulación por elementos finitos de las propiedades mecánicas del caucho de silicona en procesos de vulcanizado a altas temperaturas, diseñando un software para simular el moldeado de cauchos de silicona en aplicaciones de ingeniería.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Dietrich <sup>[Dietrich, et al., 1989]</sup> propone procesos de fabricación y aplicaciones para soluciones de resina de silicona. Gill <sup>[Gill, et al., 1993]</sup> trabaja la preparación y caracterización de membranas de silicona para aplicaciones de apoyo en las que la porosidad y el tamaño del poro de membranas moderadamente infladas en solventes no polares, indican que pueden ser dispuestas para dichas aplicaciones con soporte de líquidos.

Smock <sup>[Smock, 1998]</sup> trabaja sobre nuevas formulaciones y la tecnología de proceso de moldeo de la silicona por impulsión.

Batch <sup>[Batch, et al., 1991]</sup> estudia la reacción cinética y el moldeo por inyección de caucho de silicona líquida. Estudia el curado de caucho de silicona líquida (LSR: *liquid silicon rubber*) en un molde de inyección con un ataque de dos frentes. En primer lugar, un modelo cinético de la reacción de polimerización LSR se deriva del mecanismo de hidrosilación. Entonces se aplica a este modelo cinético una transferencia de calor y análisis de curado para predecir el tiempo de fusión en una cavidad de espesor y temperatura del molde conocidos.

Las principales propiedades de la silicona son <sup>[Franta, 1989]</sup>:

- Resistente a temperaturas extremas (-60 °C hasta 180 °C de manera permanente – hasta 250 °C o superior por períodos de tiempo reducidos).
- Elástico a bajas temperaturas (por debajo de -100 °C como sellado estático y en condiciones dinámicas hasta -75 °C).
- Reducida deformación permanente, incluso a temperaturas extremadamente bajas o altas.
- Resistente a la intemperie, ozono, radiación y humedad.
- Características hidrofóbicas, absorbiendo pequeña cantidad de agua y evaporando rápidamente.
- Excelentes propiedades eléctricas como aislante.
- Larga vida útil.
- Gran resistencia a la deformación por compresión.
- Apto para uso alimenticio y sanitario.

Características propias de la silicona son: flexibilidad y suavidad al tacto, no mancha ni se desgasta, no envejece, no exuda (evitando su deterioro y ensuciamiento, así como la corrosión sobre los materiales que estén en contacto con la misma), tiene gran resistencia a todo tipo de uso, no es contaminante y se puede colorear ampliamente.

Respecto a las propiedades mecánicas, la silicona posee una resistencia promedio a la tracción de 6,8 MPa, con una elongación promedio del 400%. A diferencia de otros materiales, la silicona mantiene estos valores aun después de largas exposiciones a temperaturas extremas.

Respecto a las propiedades eléctricas, la silicona posee flexibilidad, elasticidad y es aislante, manteniendo sus propiedades dieléctricas ante la exposición a temperaturas extremas donde otros materiales no soportarían.

La biocompatibilidad de la silicona está formulada por completo con la FDA Biocompatibility Guidelines (*food and drug administration*) para productos

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

medicinales. Esta es inodora, insípida y no actúa de soporte para el desarrollo de bacterias.

Respecto a la resistencia química, la silicona resiste algunos químicos, incluyendo algunos ácidos, oxidantes químicos, amoníaco y alcohol isopropílico. La silicona se hincha cuando se expone a solventes no polares como el benceno y el tolueno, retornando a su forma original cuando el solvente se evapora.

No deben ser usados con la silicona los ácidos concentrados, alcalinos y otros solventes.

La Tabla II-1 muestra una comparativa de otros materiales de características aproximadas a las de la silicona, resaltando las ventajas de la silicona [Franta, 1989]:

**Tabla II-1. Comparativa de comportamiento de otros materiales potencialmente sustitutivos de la silicona.**

Materiales	Comportamiento de cada material frente a la Silicona	Temperatura servicio (°C)
Látex	Menor biocompatibilidad Menor transparencia Menores propiedades eléctricas	- 20 a + 120
PVC (policloruro de vinilo)	Menores propiedades de esterilización Baja estabilidad ante temperaturas extremas Menor biocompatibilidad	40 a + 130
Poliuretano y Vinilos	Menor elasticidad Menor biocompatibilidad Presencia de plastificantes y toxinas Menor transparencia	- 40 a + 160
EPDM (monómero etileno-propileno-dieno)	Baja repelencia al agua Cambios significantes ante temperaturas extremas Menor resistencia a la deformación por compresión Menor resistencia a la intemperie Menor vida útil	- 30 a + 140

Los principales tipos de silicona <sup>[Franta, 1989]</sup> son:

- **Polidimetilsiloxanos:** usados principalmente para compuestos líquidos, de recubrimiento y de calafateado, se terminan con grupos hidroxilo y son vulcanizados con siliconas o agentes de curado polifuncionales de bajo peso molecular que reaccionan con el polímero con grupos terminales a temperatura ambiente.
- **Polimetilvinilsiloxanos:** representan el tipo más común de siliconas. Contienen sobre un 0,2% de peso molecular de grupos vinilo y constituyen la base de la mayoría de compuestos de caucho para extrusión y moldeo. Se vulcanizan mediante calor con peróxidos orgánicos. Los productos resultantes tienen muy baja deformación permanente. Los polimetilvinilsiloxanos de baja viscosidad con grupos vinilo son usados como curado adicional para cauchos líquidos.

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

---

- Polimetilfenilvinilsiloxanos: Componentes de compuestos para productos usados a bajas temperaturas (por debajo de  $-90^{\circ}\text{C}$ ); los polímeros con gran contenido de grupos fenilo se usan para vulcanizados resistentes a las radiaciones. Igualmente, se usan para compuestos de productos resistentes a disolventes y combustibles para cohetes. También se emplean para la preparación de compuestos adhesivos y la producción de aislantes eléctricos autoadhesivos.

Los diferentes tipos de reacción de vulcanización de los cauchos de silicona están clasificados principalmente desde el punto de vista técnico acorde a la temperatura a la que se llevan a cabo: alta temperatura o temperatura ambiente.

- El mecanismo de vulcanización a alta temperatura (HTV: *high temperature vulcanization*) es en principio por adición radicalaria, basado en la formación de radicales libres a través de la descomposición de peróxidos orgánicos.
- La vulcanización a temperatura ambiente (RTV: *room temperature vulcanization*) se basa en la hidrólisis del entrecruzamiento de los componentes y posterior condensación con grupos terminales hidroxilo del polímero siloxano.

La silicona líquida inyectada está basada en vulcanización por adición de radicales (HTV):

Para el procesado del caucho de silicona se emplean varias fuentes de radicales libres para su vulcanización. El tipo y la cantidad de peróxido orgánico dependen de la composición del compuesto. La alta temperatura de vulcanización afecta a la tecnología de vulcanización y la construcción del equipo de curado.

La vulcanización debe llevarse a cabo en una cámara a presión sin aire para evitar que la presencia de oxígeno del aire pare el proceso de curado.

Debido a su carácter universal, el peróxido de bis 2,4-diclorobenzoilo (DCBP) es el agente vulcanizante más empleado. Disponible para moldeo por compresión y para vulcanización por proyección de aire caliente continuo.

Posteriormente, se completa la vulcanización a una temperatura próxima a los  $60^{\circ}\text{C}$ , produciendo una estructura más regular de la red de caucho. Con ello se mejora la resistencia a la tracción, alargamiento a rotura y elasticidad.

Estos tipos de cauchos de silicona líquida se pueden procesar mediante moldeo por inyección, extrusión o técnicas de recubrimiento de cable bajo condiciones energéticamente favorables.

Las propiedades características de este tipo de siliconas son las detalladas en la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.:**

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

Tabla II-2. Propiedades características de la silicona HTV.

Propiedad	Compuestos vulcanizados por calor -Propiedades características-
Dureza Shore A	40 a 80
Tensión de rotura (MPa)	6 a 8,5
Alargamiento a la rotura (%)	150 a 350
Resistencia a la rotura ( $\text{kN m}^{-1}$ )	10 a 15
Resistencia a bajas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )	-40 a -60
Temperatura estable ( $^{\circ}\text{C}$ )	180
Temperatura de descomposición ( $^{\circ}\text{C}$ )	250

### PROCESADO DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

El moldeo por inyección de silicona líquida tiene varias ventajas en la fabricación de piezas de silicona, destacándose la velocidad y la excelente terminación de los productos.

El moldeo por inyección de caucho de silicona líquida (LSR) <sup>[Haberstroh, et al., 2002]</sup> representa un proceso rentable para la producción de piezas de goma de alta calidad. Debido a las condiciones térmicas extremas en el molde y la muy baja viscosidad del material, es necesario un llenado subvolumétrico preciso de la cavidad, para evitar la formación de rebabas. El modelado de las propiedades de flujo, características de curado y el comportamiento pVT (presión-volumen-temperatura) crea las bases para una simulación unificada del proceso de moldeo por inyección. La aplicación de estos modelos en un software de simulación de procesos hace que sea posible calcular la fase de llenado considerando un llenado subvolumétrico y para simular el curso de la presión en la cavidad durante la fase de calentamiento.

Nakamura <sup>[Nakamura, et al., 1991]</sup> presenta las correlaciones entre las propiedades de fluidez del caucho de silicona, que son el entrecruzamiento y su fluidez en un molde en espiral, y las propiedades físicas de este caucho fluido. El aumento de la presión del caucho moldeado por inyección se estudia con un sensor de presión en un molde en espiral y los resultados se relacionan con el proceso de entrecruzamiento.

Barbaroux <sup>[Barbaroux, et al., 1997]</sup> determina las interrelaciones entre las condiciones de procesado y las propiedades de un anillo de silicona moldeado por inyección, utilizando un diseño experimental. Las conclusiones de su estudio muestran que la densidad del anillo no depende de los parámetros estudiados, la temperatura del molde es un parámetro muy influyente, especialmente en relación con las siguientes características del material: ratio de inflamación, dureza y propiedades finales, pero el peso y el volumen no sólo se ven afectados con la temperatura, sino con la presión.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Las principales ventajas del moldeo por inyección de silicona son:

- Limpieza.
- Baja presión de inyección.
- Rápidos ciclos de producción.
- Proceso totalmente automático.

Técnicamente, el moldeo por inyección de líquido (LIM: *liquid injection molding*) se utiliza para dar forma a la silicona líquida inyectada (LSR), una mezcla de dos componentes con vulcanizado en caliente.

El uso de siliconas resulta interesante para aplicaciones que precisan un abanico de temperaturas amplio, una alta resistencia a la exposición, resistencia química o excelentes características fisiológicas.

La silicona de dos componentes con baja viscosidad y vulcanizado en caliente se suministra para su uso directo en una unidad mezcladora de baja presión y dosificadora. El material puede ser coloreado o aditivado en proporciones entre el 0,3% y el 4%. El material mezclado adicionalmente en el husillo se inyecta en el molde a una temperatura entre 170 °C y 240 °C.

Finalmente, para evitar quemaduras, problemas en superficie o de llenado, los moldes se evacúan antes de la inyección. Para una duración óptima del ciclo y tratar de minimizar desechos, se emplean sistemas de canal frío, lo cual facilita la automatización y ahorro de material. La extracción de los artículos inyectados, a menudo blandos e inestables, se lleva a cabo con aire, dispositivos de cepillado y robots de recogida de piezas.

A pesar de que se trata de un material interesante, tal y como se evidencia por el conjunto de propiedades descrito previamente, destaca la gran dificultad en el diseño y mecanizado de los moldes destinados a la inyección de silicona líquida, así como su procesado presenta una serie de dificultades técnicas que impiden su transformación en procesos y equipos convencionales. Por ello, las nuevas líneas de trabajo se centran en la búsqueda de nuevos materiales capaces de ofrecer propiedades finales similares a las siliconas líquidas, pero que se puedan transformar mediante procesos sencillos y con equipos/máquinas convencionales. Entre estos materiales destacar las posibilidades de los elastómeros termoplásticos de nuevo desarrollo.

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

## II.2. ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS

### INTRODUCCIÓN

Elastómero significa simplemente "caucho" [Franta, 1989]. Entre los polímeros elastómeros se encuentran el poliisopreno o caucho natural, el polibutadieno, el poliisobutileno, y los poliuretanos. La particularidad de los elastómeros es que pueden ser estirados muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente.

Las moléculas poliméricas que conforman una porción de caucho, cualquier clase de caucho, no tienen ningún orden, se enrollan y se enredan entre ellas, formando un gran ovillo. Al estirar el caucho las moléculas son forzadas a alinearse en la dirección en la que se está produciendo el estiramiento. Cuando lo hacen, se vuelven más ordenadas, llegando las cadenas a alinearse tanto como para cristalizar – Figura I-5.

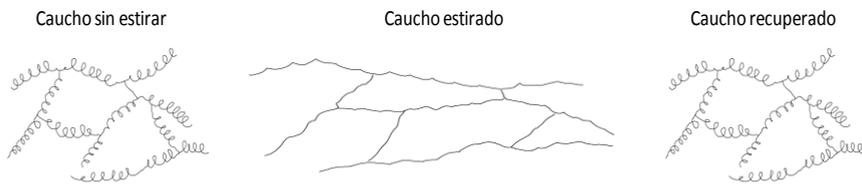


Figura II-5. Moléculas poliméricas de caucho al ser estiradas.

Cuando deja de aplicarse presión, el material deja de estirar, las moléculas vuelven rápidamente a su estado enredado y desordenado, recuperando su forma original.

El primer caucho disponible fue el látex de caucho natural, el poliisopreno. Sin embargo, el látex de caucho natural extraído del árbol no tiene muchas aplicaciones, pues gotea y se pone pegajoso cuando se calienta, y se endurece volviéndose quebradizo cuando se enfría.

Determinados elementos aditivados al caucho forman puentes que unen todas las cadenas poliméricas del caucho. Esto se denomina *entrecruzamiento* o vulcanización. Los puentes formados por cadenas cortas de átomos de aditivo unen una cadena de poliisopreno con otra, hasta que todas las cadenas quedan unidas en una supermolécula gigante.

Por ejemplo, la unión de azufre con caucho natural da lugar al caucho vulcanizado, material que no funde ni está pegajoso al calentarse al igual que no quiebra al enfriarlo – Figura II-6.

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

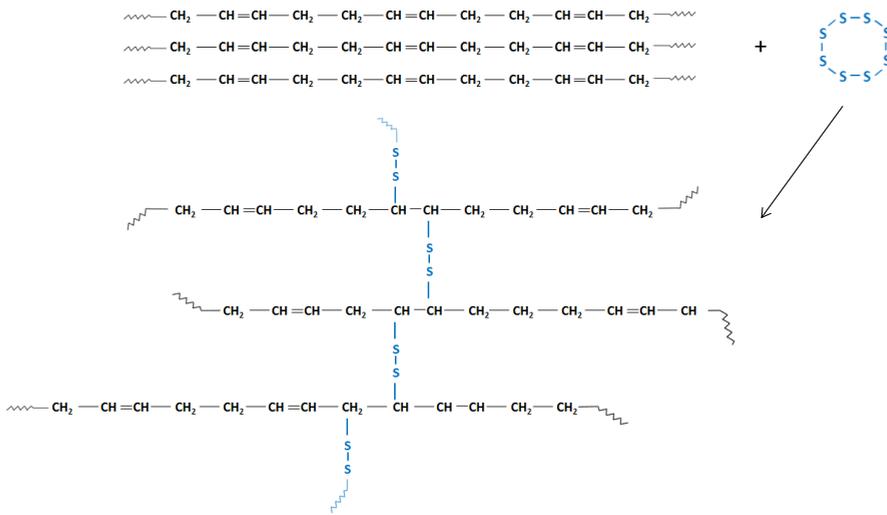


Figura II-6. Representación esquemática del proceso de formación del caucho vulcanizado.

El objeto obtenido está constituido por caucho entrecruzado y es, de hecho, una única molécula. Estos entrecruzamientos mantienen unidas a las moléculas poliméricas. Debido a ello, cuando el caucho se calienta, no pueden deslizarse una respecto de la otra, ni siquiera una alrededor de la otra. Por esa razón el caucho no funde, ya que no se permite el flujo de cadenas poliméricas. Y también debido a que todas las moléculas están unidas, no pueden separarse unas de otras, por ello, se le considera un material polimérico de red entrecruzada.

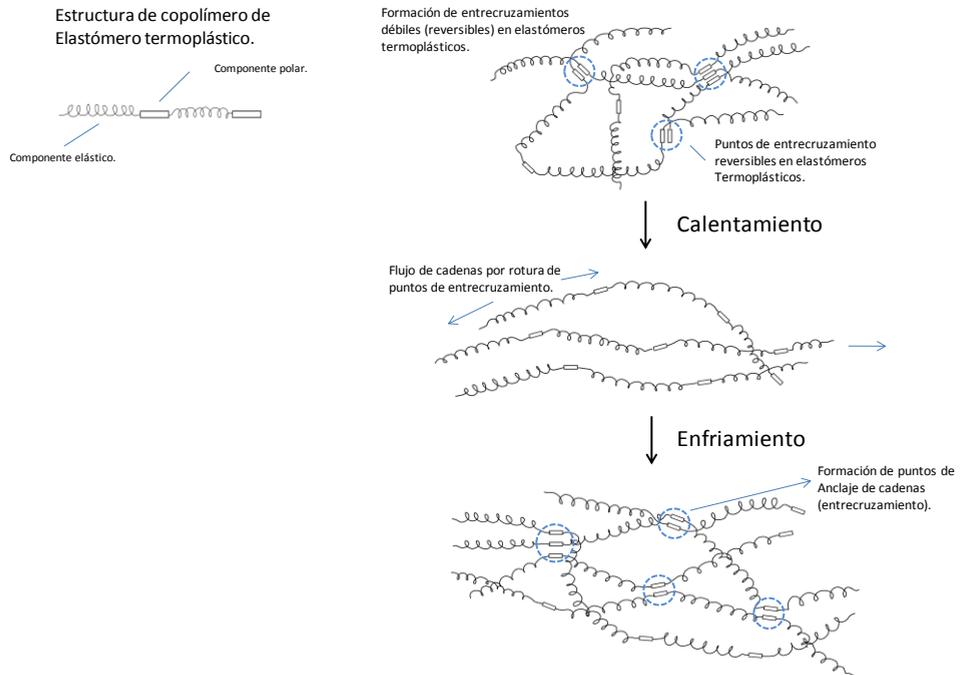
Por lo general, a los polímeros entrecruzados se los moldea y se les da la forma antes de entrecruzarlos. Una vez que el entrecruzamiento toma lugar, usualmente a altas temperaturas, al material ya no se le puede dar forma.

Dado que generalmente es el calor el que causa el entrecruzamiento que da una forma permanente, a estos materiales los llamamos termoestables. Esta denominación se diferencia de los termoplásticos, que no son entrecruzados y puede volver a dárseles forma una vez que fueron moldeados.

Los elastómeros termoplásticos, también conocidos como cauchos termoplásticos, son una clase de copolímeros o mezcla física de polímeros (generalmente un plástico y un caucho) que dan lugar a materiales con las características termoplásticas y elastoméricas. Mientras que la mayoría de los elastómeros son termoestables, los termoplásticos son, en cambio, relativamente fáciles de utilizar en la fabricación, por ejemplo, en moldeo por inyección. Los elastómeros termoplásticos combinan las ventajas típicas de las gomas y de los materiales termoplásticos. La diferencia principal entre los elastómeros reticulares (termoestables) y los elastómeros termoplásticos es el grado de entrecruzamiento en sus estructuras. De hecho, el entrecruzamiento es un factor estructural crítico que contribuye a que el material adquiera altas propiedades elásticas. El entrecruzamiento en polímeros termoestables está formado por enlaces covalentes creados durante el proceso de la vulcanización. Sin embargo, el

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

entrecruzamiento en elastómeros termoplásticos se forman a partir de dipolos débiles o de enlaces por puente de hidrógeno y ocurre solamente en una de las fases del material (Figura II-7).



**Figura II-7. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento reversible en elastómeros termoplásticos.**

Existe un trabajo base de caracterización de los termoplásticos elastómeros, Nicaud [Nicaud, 1989, Nicaud, 1989] analiza su estructura, propiedades, procesado y posibles aplicaciones. Werner [Werner, et al., 2002] lleva a cabo un estudio sobre propiedades y procesado de los termoplásticos elastómeros (TPE: *thermoplastic elastomer*) y Zimehl [Zimehl, 1995] sobre su identificación. Maspoch [Maspoch, et al., 1997] presenta un trabajo base sobre el esfuerzo a rotura de los elastómeros termoplásticos, al igual que Nakason y Sarkhel [Nakason, et al., 2008, Sarkhel, et al., 2010] quienes centran su estudio en compuestos que resultan termoplásticos elastómeros, y los caracteriza reológica, térmica, mecánica y morfológicamente.

Otros aportes relativos al estudio de características se centran en el análisis de la tensión de deformación del material a bajas temperaturas [Adhikari, et al., 2003, Asami, et al., 2004], la caracterización de la deformación mediante rayos X [Fakirov, et al., 1994] o por microscopía de fuerza atómica [Ganter, et al., 1999], así como el estudio de la degradación del material por exposición a condiciones ambientales [Hollande, et al., 1999].

Los polímeros entrecruzados (termoestables) no pueden ser fácilmente reciclados, de modo que con el interés medioambiental surge el elastómero termoplástico. La clave

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

que hay detrás de los elastómeros termoplásticos es la noción de un entrecruzamiento reversible, tal y como se ha descrito anteriormente.

Un material puede ser clasificado elastómeros termoplástico si cumple las siguientes características:

- 1) Capacidad de ser estirado con alargamientos moderados y que, al retirar la tensión, el material vuelva a su estado original.
- 2) Procesable en forma de colada a altas temperaturas.
- 3) Ausencia de fluencia o plastodeformación (*creep*) (deformación permanente) significativo.

Los elastómeros termoplásticos tienen el potencial de ser reciclables puesto que pueden ser moldeados, extruidos y ser reutilizados como plásticos, pero tienen características elásticas típicas de los cauchos que no son reciclables debido a sus características termoendurecibles. A los TPE's no es necesario agregarle agentes reforzantes, estabilizadores o aplicarles métodos de curado. Por lo tanto, no hay variaciones en la carga de los lotes y componentes medidores, llevando a la uniformidad mejorada en materias primas y artículos fabricados. Los TPE's pueden ser coloreados fácilmente por la mayoría de los tipos de tintes. Además de eso, consume menos energía y es posible un control más cercano y más económico de la calidad del producto.

Los elastómeros termoplásticos se pueden transformar muy fácilmente, puesto que atraviesan una condición plástica durante el procesado, debido a la rotura de los puntos de entrecruzamiento o anclaje débil. Pueden ser fabricados en todas las durezas, desde 5 Shore A hasta 70 Shore D. A través de modificaciones, alcanzan una adherencia a casi todos los tipos de termoplásticos técnicos. La fluidez, así como la densidad, la óptica, la resistencia al rayado y otras características, puede ser ajustada a través de la preparación de los compuestos utilizando diferentes cargas y aditivos.

Las desventajas de los TPE's con respecto al caucho convencional o a los termoestables son coste relativamente alto de materias primas, resistencia química y térmica pobre, estabilidad térmica baja y rigidez alta a la compresión.

Los polímeros entrecruzados normalmente no pueden ser reciclados porque no funden. Y no funden porque el entrecruzamiento mantiene unidas las cadenas, impidiendo que el material sea capaz de fluir.

Aquí es donde interviene el entrecruzamiento reversible: los entrecruzamientos normales son covalentes, uniendo químicamente a las cadenas poliméricas en una sola molécula (Figura II-8).

## ENTRECruzAMIENTO CON ENLACE COVALENTE (ELASTÓMEROS RETICULARES)

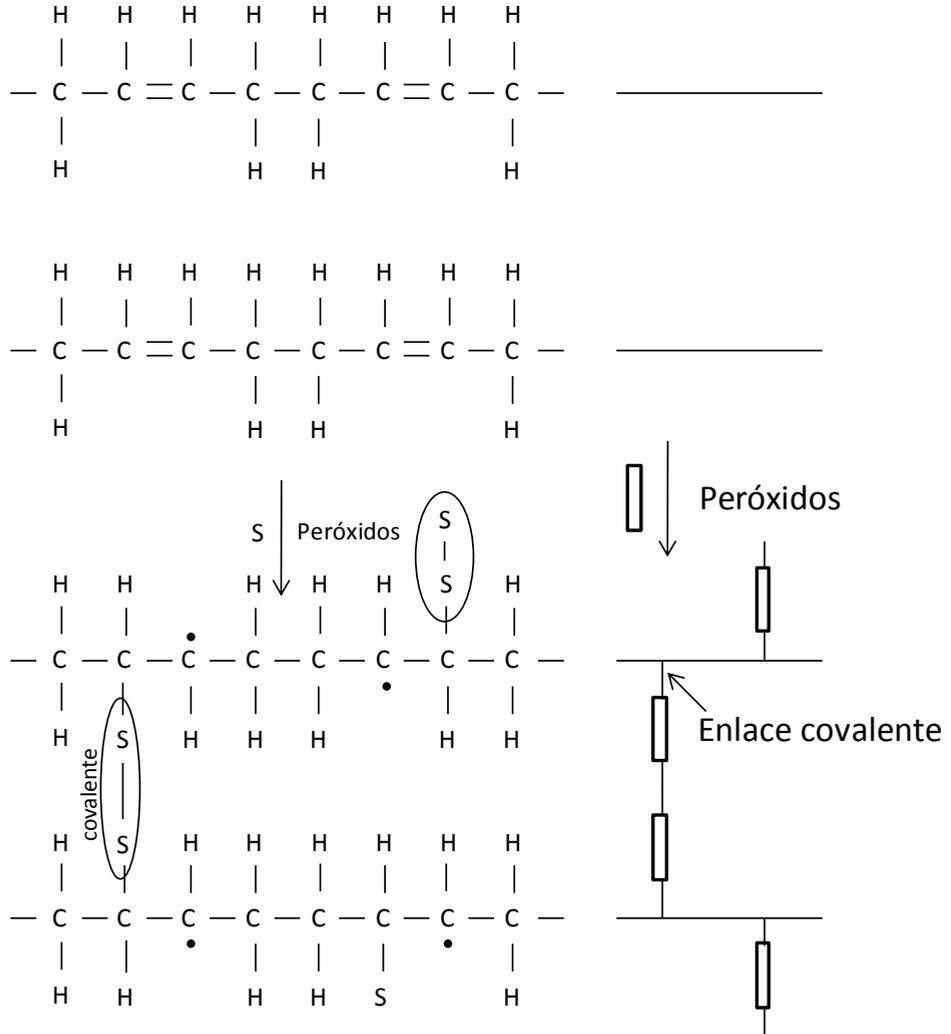
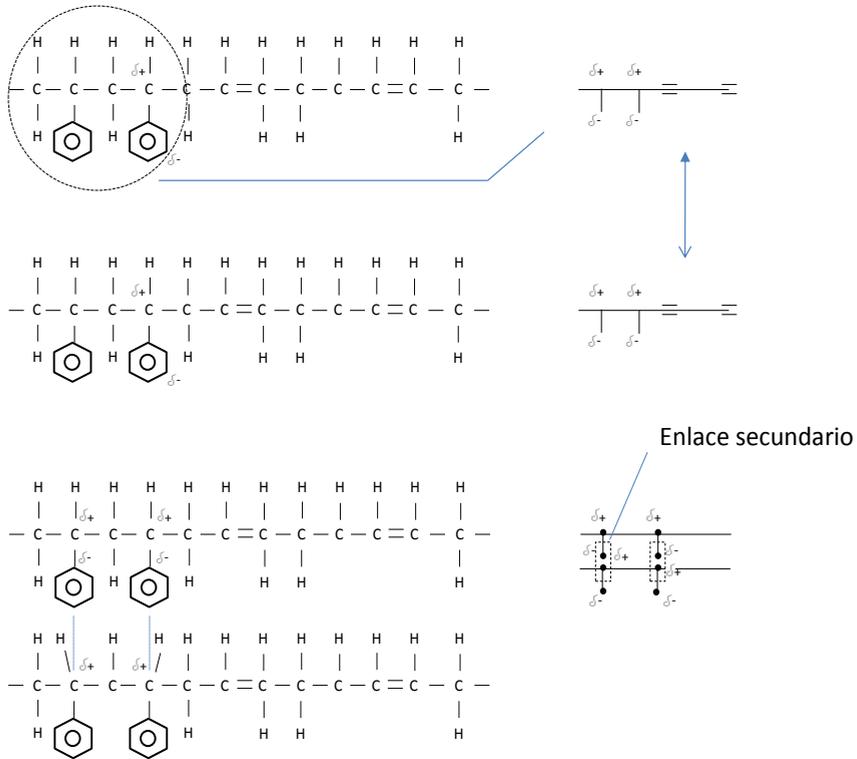


Figura II-8. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlace covalente (elastómeros reticulares).

El entrecruzamiento reversible emplea interacciones secundarias no covalentes para unir entre sí a las cadenas. Estas interacciones incluyen los enlaces por puente de hidrógeno y los enlaces iónicos (Figura II-9).

**ENTRECruzAMIENTO CON ENLACES SECUNDARIOS  
(ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS)**



**Figura II-9. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlaces secundarios (elastómeros termoplásticos).**

La clave de emplear interacciones no covalentes para formar retículos es que cuando el material se calienta, los retículos se rompen. Esto permite que dicho material pueda ser procesado, y lo más importante, reciclado. Cuando se enfría, los entrecruzamientos se vuelven a formar y se conforma la red.

Se han propuesto dos métodos de llevar a cabo el entrecruzamiento reversible: ionómeros y copolímeros en bloque.

Los ionómeros son un tipo de copolímeros (polímero formado por dos tipos diferentes de monómeros unidos a la misma cadena polimérica) en los cuales una pequeña porción de unidades repetitivas posee grupos iónicos. Por lo general, la cadena polimérica principal es no polar, se agrupan entre sí y los grupos iónicos polares pendientes lo hacen por su lado. El resultado final es que estas agrupaciones o "clusters" de grupos iónicos servirán para mantener juntas a esas cadenas principales, tal como lo haría un entrecruzamiento normal.

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

Al calentar estos ionómeros, los clústeres iónicos se rompen. Cuando las moléculas se calientan, se mueven más, dando lugar este movimiento de las moléculas a que los grupos iónicos se rompan, perdiendo su reticulación y pudiendo ser procesado y reciclado como un polímero común. Si lo enfriamos nuevamente, los clusters se formarán una vez más y actuará otra vez como un polímero entrecruzado.

Por otro lado, los copolímeros en bloque son una alternativa a la realización de entrecruzamientos reversibles. Un copolímero en bloque es un copolímero en el cual los comonómeros se encuentran separados en largas secciones de la cadena polimérica principal. Cada una de estas secciones, llamadas bloques, se ve como si fuera una especie de homopolímero. Un copolímero en bloque (Figura II-10) puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.

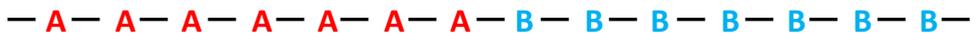


Figura II-10. Copolímero en bloque.

Un copolímero en bloque muy conocido es el caucho SBS (*styrene-butadiene-styrene*) (Figura II-11). Se emplea para las suelas de los zapatos y también para las cubiertas de automóviles.

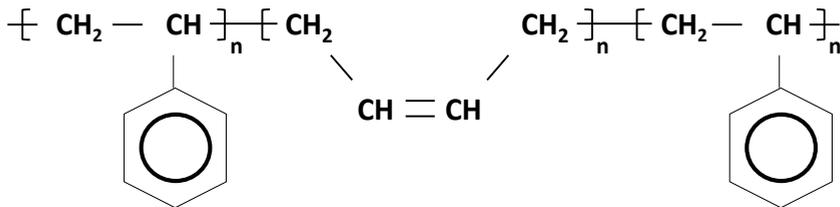


Figura II-11. Representación esquemática de la estructura del poli (estireno-butadieno-estireno), conocido como caucho SBS.

## CLASIFICACIÓN DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS

Al elevar la temperatura los elastómeros termoplásticos se vuelven blandos y moldeables, no variando sus propiedades si se funden y moldean varias veces.

Las familias principales son <sup>[Franta, 1989]</sup> están representadas en la Figura II-12:



Figura II-12.. Representación esquemática de familias de elastómeros termoplásticos.

### Elastómeros termoplásticos estirénicos (SBCs o TPE-S)

La familia de elastómeros termoplásticos estirénicos son copolímeros de bloque sobre la base de estireno y butadieno (SBC: *styrene butadiene copolymer* o TPE-S) y se han introducido por primera vez como alternativas a los cauchos termoestables. Se producen por la polimerización aniónica.

Las características principales son:

- Tacto suave.
- Compresión a temperatura ambiente.
- Resistente a la rotura.
- Transparencia.
- Aspecto superficial excelente.

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

---

- Alta elasticidad.
- Antideslizante.
- Facilidad de coloreado.
- Baja dureza (valores Shore A).

Allen <sup>[Allen, et al., 2006, Allen, et al., 2004]</sup> analiza aspectos térmicos y de fotooxidación de esta familia de materiales, mientras que Berger y Liu <sup>[Berger, et al., 2000, Liu, et al., 2008]</sup> centran sus estudios en el comportamiento a la intemperie y bajo impacto del ozono.

### Elastómeros termoplásticos olefínicos (TPOs o TPE-O)

La familia de elastómeros termoplásticos olefínicos o poliolefinas termoplásticas (TPO: o TPE-O) son mezclas de PP con caucho, principalmente de caucho etileno-propileno (EPR: *styrene-propylene rubber*), cargas y aditivos producidos por composición o por reacción en una secuencia de reactores <sup>[Franta, 1989]</sup>. Pueden ser producidos con una dureza hasta 75 Shore A. Una menor dureza es difícil de lograr debido a que ciertos compuestos tienden a migrar a la superficie de la granza o a las piezas moldeadas.

Las principales características del TPE-O se enumeran a continuación:

- Buena apariencia superficial.
- Elastomérico.
- Libre de plastificante.
- Propiedades mecánicas: gran alargamiento y resistencia a la rotura.
- Adhesión de la pintura.
- Fácil de colorear.

Los estudios más recientes <sup>[Kumar, et al., 2002, Miller, 1996, Santoni, et al., 2007, Strelbel, et al., 2004, Wong, et al., 2008]</sup> están centrados en la elaboración y caracterización de nuevos materiales con aplicaciones específicas, como planchas sándwich, espumas celulares o compuestos para automoción fácilmente moldeables con características propias.

### Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V)

La familia de termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V) son mezclas de PP con caucho reticulado, aceites y rellenos producidos bajo un proceso desarrollado a finales de los setenta llamado vulcanización dinámica <sup>[Franta, 1989]</sup>, frente al caucho termoestable donde la reacción de reticulación se realiza de una manera estática después de que el caucho compuesto ha sido procesado. La morfología de la mezcla resultante es una fase continua de termoplástico reticulado con partículas de caucho finamente dispersos; cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mejor serán las propiedades.

El TPE-V es, probablemente, el TPE que tiene las propiedades más parecidas a los cauchos termoestables. Se ha introducido con éxito como sustituto del caucho en la extrusión de perfiles de ventanas, impermeabilizantes del automóvil y fuelles de suspensión. Se utilizan en lugar de TPE-S como materiales de tacto suave cuando se necesita resistencia al aceite, en herramientas eléctricas, por ejemplo. Lo <sup>[Lo, et al., 1996]</sup>

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

desarrolla TPV para aplicaciones donde el tacto suave es una de las características más apreciadas.

Propiedades:

- Tacto suave.
- Compresión a alta temperatura.
- Resistente al aceite y a la grasa.
- Relajación de tensión a largo plazo.
- Resistente a fatiga.
- Antideslizante.
- Fácil de colorear.

### **Elastómeros termoplásticos poliuretanos (TPUs o TPE-U)**

La familia de los poliuretanos termoplásticos (TPUs o TPE-U), desde su invención en la década de 1940 se utilizan en una amplia variedad de industrias y mercados como el de automoción, cables, films, etc.

Respecto a su caracterización, Sánchez-Adsuar <sup>[Sanchez-Adsuar, et al., 2000, Sanchez-Adsuar, et al., 2000]</sup> propone una caracterización reológica de mezclas de TPUs para evaluar el comportamiento en base a la composición, así como el efecto de la síntesis de los TPUs en sus propiedades. Frick <sup>[Frick, et al., 2004, Frick, et al., 2003]</sup> analiza el material y propone un control de calidad tipo basado en calorimetría diferencial de barrido (DSC: *differential scanning calorimetry*) y espectroscopía por infrarrojos. Bouakri <sup>[Bouakri, et al., 2010, Bouakri, et al., 2010]</sup> estudia el impacto del envejecimiento del material sobre sus propiedades mecánicas, así como la afección por radiación ultravioleta. Buckley <sup>[Buckley, et al., 2010]</sup> analiza la sensibilidad del TPU a nivel elástico en base a la estructura del mismo. Lawandy <sup>[Lawandy, et al., 1980, Lawandy, et al., 1980, Lawandy, et al., 1980]</sup> propone un análisis para la optimización del proceso de inyección del TPU basado en la temperatura, por medio del fallo a fatiga y el esfuerzo de deformación.

El TPU proporciona un gran número de combinaciones de propiedades físicas y químicas para las aplicaciones más exigentes <sup>[Franta, 1989]</sup>, entre las cuales están:

- Films transpirables para el ocio, los deportes y revestimientos textiles.
- TPU alifáticos para films resistentes a la intemperie, no amarillentos y transparentes.
- Grados Eco-TPU respetuosos con el medio ambiente, a partir de fuentes renovables.

Respecto a aplicaciones de los TPUs, Termeulen <sup>[Termeulen, 1983]</sup> sintetiza sus aplicaciones a nivel europeo, mientras que Nardo <sup>[Nardo, 1987]</sup> establece un guión de aplicaciones finales de los TPUs.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

### **Elastómeros termoplásticos con poliéster o copoliésteres (COPEs o TPE-E)**

Los copoliésteres o termoplásticos elastómeros con poliéster (COPEs o TPE-E) son cauchos de alto rendimiento que presentan similar comportamiento mecánico a los cauchos, con la facilidad de uso y reciclaje de los termoplásticos <sup>[Franta, 1989]</sup>. Los TPE-E se construyen a partir de flexibles bloques de poliéster combinado con bloques de poliéster rígido. Al jugar en la relación de poliéster y poliéster, puede ser cubierta una amplia gama de durezas. Los TPE-E muestran una mayor resistencia térmica que el TPE-O, TPE-S y TPU. Los TPE-E son ampliamente utilizados en aplicaciones de co-inyección, dando lugar a competitivos procesos de fabricación donde ensamblar dos piezas diferentes hechas con dos materiales diferentes no se vuelve a realizar en dos pasos separados.

Las aplicaciones típicas en la industria son: amortiguadores, componentes industriales de acoplamiento flexible y aislamiento acústico de alto rendimiento. Las aplicaciones típicas del automóvil son: fundas para airbags, volantes, apoyabrazos y mangueras bajo el capó. Bienes de consumo típicos son: aplicaciones de agarre suave, antenas de telefonía móvil, protección electrónica de viviendas y manetas.

En cuanto a sus características generales, destacan:

- Alta resistencia química.
- Alta resistencia al desgaste.
- Buena capacidad de recuperación.
- Buena resistencia térmica.
- Alta estética de la superficie.
- Fácil de colorear.

Conforme aparecen nuevas variedades, éstos son analizados para futuras aplicaciones. Han <sup>[Han, et al., 2009]</sup> analiza la composición, propiedades térmicas y biodegradabilidad de nuevos TPE-Es biodegradables. Szymczyk <sup>[Szymczyk, et al., 2006]</sup> analiza la degradación y estabilización termooxidativa del TPE-E.

### **Copoliamidas de poliéster (COPAs o TPE-A)**

Los copoliamidas de poliéster (COPAs o TPE-A) se preparan por reacción de una poliamida que lleva grupos extremos de ácido carboxílico y un diol de poliéster en presencia de un catalizador de acuerdo con el mismo esquema que el TPE-E <sup>[Franta, 1989]</sup>. Se pueden emplear varios tipos de nylon cuya proporción con poliéster determina la dureza del TPE-A formado; el tipo de nylon determina el comportamiento térmico (punto de fusión) del TPE-A.

Beaman <sup>[Beaman, et al., 1956]</sup> presenta un esquema de caracterización de un sistema típico para la evaluación a pequeña escala de la formación de polímeros de fibra, destacando la absorción de agua y la temperatura de transición vítrea, pues parecen estar cerca de ser funciones lineales de la composición. Lukasheva <sup>[Lukasheva, et al., 1978]</sup> desarrolla las

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

transformaciones de fase y propiedades viscosas de soluciones aromáticas de copoliámida y Wlochowi <sup>[Wlochowi.A, et al., 1973]</sup> evalúa la cristalinidad de sus fibras.

Los TPE-A se encuentran entre los TPE más caros, pero también los más versátiles. Se utilizan en aplicaciones donde ningún otro TPE se puede utilizar o cuando se requieren propiedades dinámicas. Una característica de interés es el valor casi constante de los módulos en un amplio rango de temperaturas.

Dentro de aplicaciones industriales, Schaaf <sup>[Schaaf, et al., 1976]</sup> estudia adhesivos termoplásticos de copoliámida para fijaciones especiales de textiles.

Propiedades:

- Baja densidad.
- Resistencia química.
- Alta resistencia y dureza.
- Resiliencia.
- Excelentes propiedades a bajas temperaturas.
- Muy buenas propiedades dinámicas.
- Estabilidad térmica.

Así pues, los diferentes tipos de TPEs se diferencian entre sí por sus propiedades:

- Los TPE-S se distinguen por buenas propiedades de resistencia mecánica.
- Los TPE-U por sus valores de resistencia a la abrasión; sin embargo estos dos tipos poseen un potencial de optimización, sobre todo en C.S. (*Compression Set*) a altas temperaturas.
- Los TPE-V y TPE-S son modificables en diferentes características. No obstante el uso en aceite aditivado y a altas temperaturas son un desafío para estos materiales.
- Los TPE-A se destacan por su resiliencia (cantidad de energía por unidad de volumen que almacena un material al deformarse elásticamente debido a una tensión aplicada), pero al igual que los TPE-U no son fáciles de procesar.

## **APLICACIONES DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS**

Los TPE's se utilizan cuando los elastómeros convencionales no pueden proporcionar las características físicas que requiere el producto <sup>[Franta, 1989]</sup>.

Los TPE's son ideales para aplicaciones que requieren características como suavidad al tacto, sellado en ambientes líquidos, mejora de resistencia al impacto, mejoras ergonómicas y son totalmente compatibles con moldeo por inyección.

Respecto a las aplicaciones dadas, las investigaciones en favor del desarrollo de los termoplásticos elastómeros acercan nuevos tipos de copolímeros de etileno <sup>[Maplestone, 1996]</sup> fácilmente procesados con el objetivo de sustituir al caucho etileno-propileno en variedad de compuestos, espumas y coextrusión empleada en la fabricación de nuevos tipos de perfiles para automoción, extrusión automatizada para disposición de tiras directamente sobre el contorno de molduras y aleaciones de TPEs diferentes para un creciente número de termoplásticos en ingeniería. No obstante, el mayor crecimiento se produce a expensas de los cauchos termoestables, por su facilidad de procesado, aumento de oportunidades de diseño y facilidad de reciclado.

Igualmente, Berger <sup>[Berger and Beitzel, 2000]</sup> desarrolla termoplásticos elastoméricos especialmente formulados para resistir a la intemperie.

Vennemann <sup>[Vennemann, et al., 2000]</sup> lleva a cabo una comparación entre TPEs y elastómeros en aplicaciones para ingeniería de automoción. Otros estudios se centran en la posible sustitución de la silicona líquida inyectada por TPE en aplicaciones como teclados <sup>[Vielsack, et al., 2002]</sup>.

Los TPE's de copoliéster se utilizan en las guías de las motonieves donde la resistencia al atirantamiento y a la abrasión son factores determinantes.

Son también ampliamente utilizados para los catéteres donde los copolímeros de bloque de nylon ofrecen unas características ideales de suavidad para los pacientes.

Los copolímeros de bloque de estireno se utilizan en las suelas de los zapatos por su facilidad de procesado, y extensamente como pegamentos.

Los TPE's también son de uso general en cojinetes de suspensión en automóviles debido a su mayor resistencia a la deformación respecto a los cojinetes de goma regulares.

Finalmente, los TPE's también se están encontrando cada vez más en aplicaciones como revestimientos aislantes en cable eléctricos.

## POLÍMEROS DERIVADOS DEL ESTIRENO-BUTADIENO

### INTRODUCCIÓN

El caucho de estireno butadieno, más conocido como caucho SBR, es un copolímero (polímero formado por la polimerización de una mezcla de dos o más comonómeros) del estireno y el 1,3-butadieno (Figura II-13).

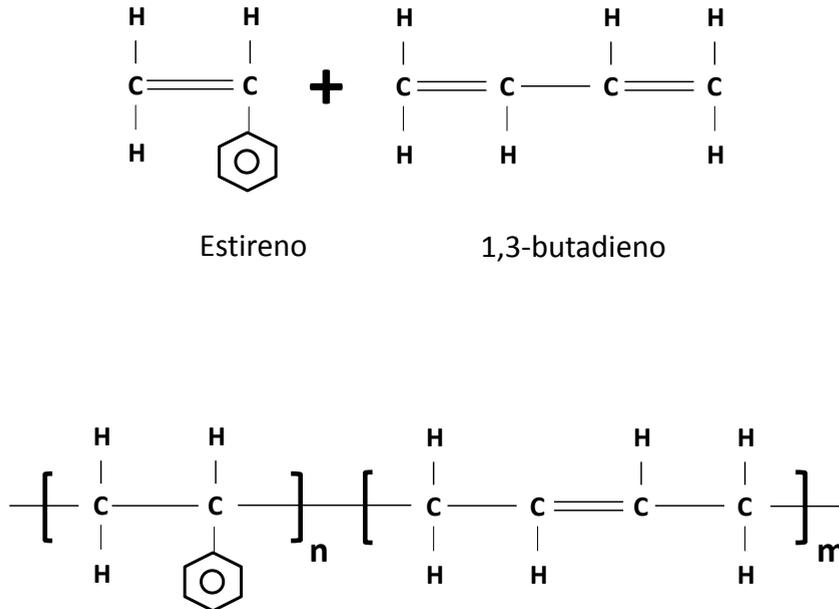


Figura II-13 . Composición del caucho estireno butadieno.

Este es el caucho sintético más utilizado a nivel mundial, con alrededor del 60% de la producción total de cauchos sintéticos del mundo, siendo la industria del neumático la mayor demandante de este caucho.

La labor investigadora detrás de este tipo de caucho es extensa, destacando en relación a sus propiedades:

Matzen <sup>[Matzen, et al., 1992]</sup> analiza las propiedades mecánicas del SBR en base a las densidades de entrecruzamientos por medidas de tensión. Thavamani <sup>[Thavamani, et al., 1993]</sup> estudia el desgaste del caucho natural y de vulcanizados de caucho estireno-butadieno a temperaturas elevadas.

Abdelaziz <sup>[Abdelaziz, et al., 1994]</sup> analiza la estabilidad de SBR vulcanizado mediante radiación contra la oxidación térmica. De Sarkar y He <sup>[De Sarkar, et al., 1997, He, et al., 1997]</sup> trabajan los efectos de la hidrogenación del SBR en características como su degradación. George <sup>[George, et al., 2000]</sup> estudia la morfología, comportamiento al transporte y propiedades dinámicas y mecánicas. Reincke <sup>[Reincke, et al., 2003]</sup> analiza la optimización de la resistencia de elastómeros SBR empleando para su caracterización métodos mecánicos de fractura.

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

Goyanes [Goyanes, et al., 2008] estudia las propiedades térmicas en cauchos naturales y mezclas de cauchos basados en SBR y Weber [Weber, et al., 2008] trabaja la procesabilidad de compuestos de SBR revulcanizados.

Los polímeros derivados del estireno-butadieno son los cauchos sintéticos que han sustituido prácticamente en su totalidad al natural.

Otros copolímero del estireno, el MBS (*methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer*), se obtiene injertando metacrilato de metilo o mezclas de metacrilato y estireno, en las cadenas de un caucho de estireno-butadieno.

SBS es la abreviatura en inglés de *Styrene-Butadiene-Styrene* (estireno-butadieno-estireno), puesto que dicho copolímero está constituido por una corta cadena de poliestireno, seguida por otra larga cadena de polibutadieno y finalmente por otra corta cadena de poliestireno. Si pudiéramos extender una cadena de SBS, se vería como en la Figura II-14 0-14.

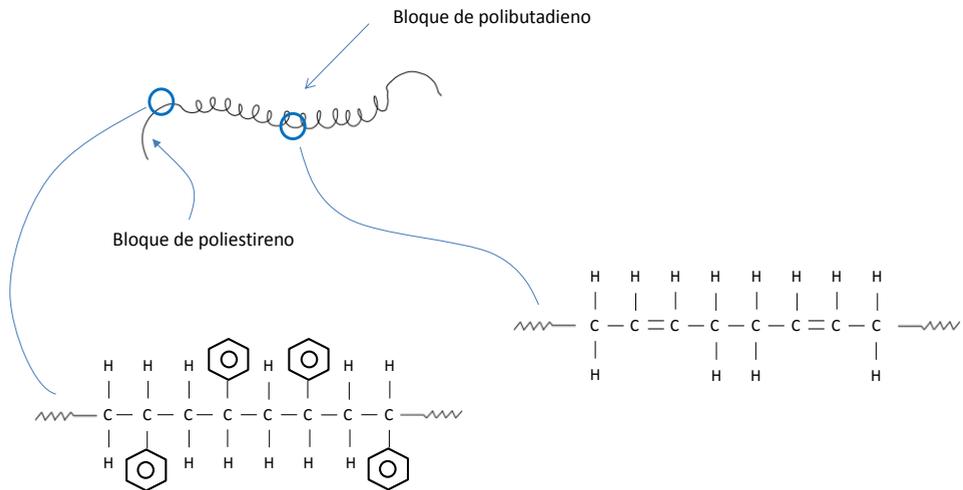
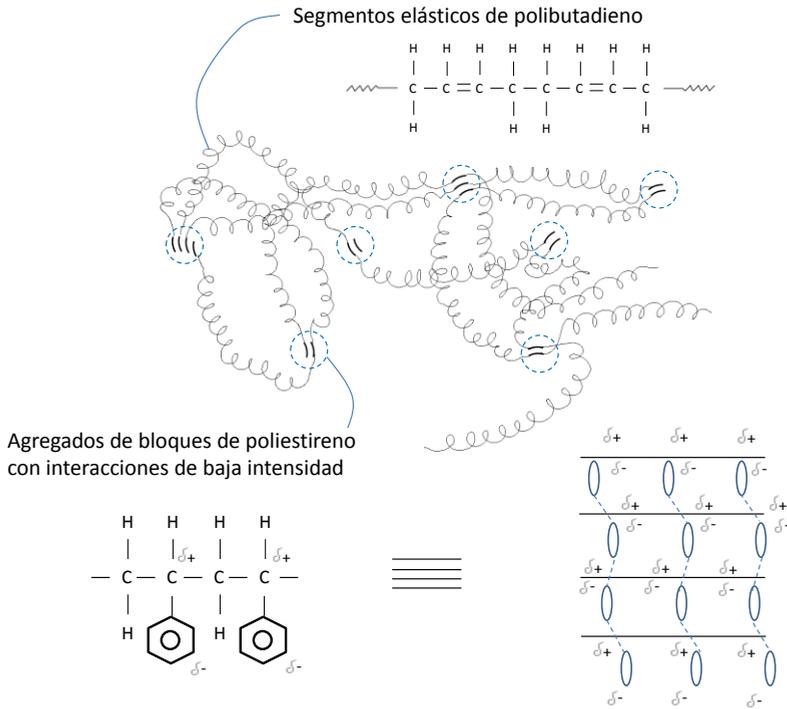


Figura II-14. Representación esquemática de una cadena de estireno-butadieno-estireno (SBS).

El poliestireno es un polímero duro y resistente y le da al SBS su durabilidad. El polibutadieno es un material parecido al caucho y le confiere al SBS sus características similares al caucho. Además, las cadenas de poliestireno tienden a agruparse formando agregados o *clusters* mediante interacciones de baja intensidad que contribuyen a la formación de puntos de entrecruzamiento reversibles. Cuando un grupo estireno de una molécula de SBS se une a una de estas masas y la otra cadena de poliestireno de la misma molécula de SBS se une a otra masa, las diversas masas se ensamblan entre sí con las cadenas similares al caucho del polibutadieno. Esto le da al material la capacidad de conservar su forma después de ser estirado (Figura II-15).

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**



**Figura II-15. Representación esquemática de la estructura reticular de un elastómero termoplástico, con zonas flexibles y puntos de entrecruzamiento reversibles.**

Como puede apreciarse en la Figura II-15, los bloques correspondientes a agregados de poliestireno son los responsables de la formación de los puntos de entrecruzamiento reversibles. Ello se debe a la fuerte polaridad del grupo estirénico/bencénico, que da lugar a la formación de enlaces dipolos permanentes que establecen interacciones de baja intensidad para constituir puntos de entrecruzamiento. Debido a la debilidad de estas interacciones, la simple aplicación de calor es capaz de debilitarlas y consecuentemente, llevar al material a condiciones de flujo, permitiendo, de esta manera, el procesado del material como termoplástico.

En relación a los bloques de polibutadieno, destacar su flexibilidad, y, en consecuencia, son los responsables de las propiedades elásticas. Merece la pena destacar la presencia de dobles enlaces que aportan baja estabilidad ambiental y a la luz debido a la reactividad de estos enlaces.

El bloque de butadieno puede ser hidrogenado para dar otro bloque blando, con una estructura que está próxima a los copolímeros aleatorios de etileno-butileno. El copolímero de bloque así formado se llama SEBS. Tiene una mayor estabilidad térmica que SBS gracias a la eliminación de los dobles enlaces del bloque de goma.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

### **PROPIEDADES**

Los polímeros derivados del estireno-butadieno son los cauchos sintéticos con mayor volumen de producción mundial. Su principal aplicación es la fabricación de neumáticos.

El elastómero SBR es un sustituto del caucho natural. Su resistencia a la tracción después de mezclado con negro de humo y vulcanizado es inferior a la del caucho natural, pero en cambio tiene una elongación de hasta el 1000%. Igualmente en abrasión y resistencia superficial es superior al caucho natural y tiene mejor resistencia a los disolventes y a la intemperie. En muchas de sus aplicaciones tiene que ser reforzado para tener una resistencia aceptable, cizalladura y una buena durabilidad.

Una de sus ventajas es que su producción tiene muy buena relación costo-utilidad. El caucho sintético se desarrolló para ser usado en la disminución del consumo de las fuentes naturales de caucho, especialmente en el área de la fabricación de neumáticos, sustituyendo al caucho sólido.

Las principales propiedades de los diferentes termoplásticos estirénicos son:

Propiedades mecánicas:

- Rangos de dureza disponible: Productos rígidos: entre 40 Shore-A y 90 Shore-A; Productos microporosos: entre 10 Shore-A y 35 Shore-A.
- Moderada resiliencia (cantidad de energía por unidad de volumen que almacena un material al deformarse elásticamente debido a una tensión aplicada).
- Excelente resistencia a la abrasión.
- Moderada resistencia al desgarro.
- Excelente resistencia al impacto.
- Moderada resistencia a la flexión.

Propiedades físicas:

- Temperatura de servicio:  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Baja resistencia a la intemperie (oxidación, ozono, luz solar).
- Excelente resistencia eléctrica.
- Muy baja permeabilidad a los gases.

Propiedades químicas:

- Buena resistencia al agua pero pobre resistencia al vapor de agua.
- No poseen resistencia a los hidrocarburos (alifáticos, aromáticos, clorados).
- Baja resistencia a ácidos diluidos, menor aún en caso de mayor concentración.
- Baja resistencia a los aceites (animal y vegetal).

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

---

### CLASIFICACIÓN

La clasificación de los copolímeros de estireno-butadieno es la siguiente <sup>[Franta, 1989]</sup>:

**SBS:** elastómero termoplástico sintético obtenido mediante la polimerización de una mezcla de estireno y de butadieno. No debe confundirse con el caucho estireno-butadieno, conocido habitualmente como SBR, que no es termoplástico.

Respecto a las propiedades del SBS, diferentes autores han analizado características de copolímeros de SBS: Niesser <sup>[Niessner, et al., 1995]</sup> estudia la estructura, propiedades y aplicaciones de los SBS; Arnold <sup>[Arnold, et al., 1970]</sup> desarrolla una caracterización reológica para su posterior procesado; Bianchi <sup>[Bianchi, et al., 1970]</sup> analiza sus características morfológicas; Shen <sup>[Shen, et al., 1970]</sup> analiza las propiedades viscoelásticas del SBS; Chung <sup>[Chung, et al., 1976, Chung, et al., 1978]</sup> estudia el comportamiento newtoniano del SEBS y su naturaleza de transición reológica de fusión; Igualmente, analiza la transición morfológica a altas temperaturas <sup>[Chung, et al., 1980]</sup>. Mergler <sup>[Mergler, et al., 1981]</sup>, Wang <sup>[Wang, et al., 1997, Wang, et al., 1997]</sup> y Peinado <sup>[Peinado, et al., 2010]</sup> estudian la pérdida de propiedades a rotura de elastómeros de SBS bajo el ataque del ozono y altas temperaturas, respectivamente. Canevarolo <sup>[Canevarolo, et al., 1986]</sup> y Habermann <sup>[Habermann, 1990]</sup> analizan el efecto de las condiciones de procesado sobre cauchos termoplásticos de SBS; Yamaoka <sup>[Yamaoka, et al., 1993]</sup> analiza el efecto de la morfología en las propiedades mecánicas de los SBS. Mathew <sup>[Mathew, et al., 1994]</sup>. Finalmente, Tsai <sup>[Tsai, et al., 2010]</sup> analiza la transparencia óptica, resistencia térmica, interacción intermolecular y propiedades mecánicas de termoplásticos elastómeros basados en copolímeros de SBS.

Respecto a sus aplicaciones, Niesser <sup>[Niessner, et al., 1997]</sup> estudia aquellos SBS propios para aplicaciones de films; Cortizo <sup>[Cortizo, et al., 2004]</sup> y Li <sup>[Li, et al., 2010]</sup> analizan el efecto y la mejora de la degradación térmica en copolímeros de SBS durante el envejecimiento de asfaltos modificados y Ouyang <sup>[Ouyang, et al., 2006]</sup> propone mejoras de la resistencia al envejecimiento mediante la adición de antioxidantes. Li <sup>[Li, Li, Zhang, Zhao, Xie and Yao, 2010]</sup>

**SEBS:** SBS al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante el que se elimina la insaturación de la cadena de polibutadieno. Este nuevo caucho tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, las radiaciones UV (ultravioleta), etc. sin perder las propiedades de un termoplástico, haciéndoles muy útiles en aplicaciones en las que un SBS normal no es apto.

La investigación desarrollada hacia el SEBS se describe más adelante y está centrada principalmente en los compuestos híbridos basados en SEBS o en la incorporación de SEBS en otros compuestos para mejorar sus propiedades o emplearlo como compatibilizador.

**SIS:** Copolímero de bloque del estireno-isopreno-estireno. Su característica termoplástica, la alta elasticidad y la baja temperatura de fusión y viscosidad hacen del SIS popular entre los campos de los pegamentos, modificación plástica, usada principalmente para producir bolsas de plástico para cargar, toallitas de mujer, pañales de papel, cintas de doble cara y etiquetas resistentes al aceite.

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

---

Harrison <sup>[Harrison, et al., 1982]</sup> estudia el envejecimiento de adhesivos sensibles a la presión, centrandolo su estudio en la estabilidad de films de copolímero de bloque de SIS a 95 °C. Hafner <sup>[Hafner, et al., 1995]</sup> lleva a cabo una investigación sobre la morfología de los elastómeros tribloque SBS y SIS y Berglund <sup>[Berglund, et al., 1993]</sup> propone un estudio de las propiedades viscoelásticas del SIS aditivado con PI (poliisopropeno) y SI (poliisopropeno-estireno).

Existe otra clasificación de los cauchos de SBR, basada en el proceso de obtención, de acuerdo con el código del *"International Institute of Synthetic Rubber Producers"* <sup>[IISRP]</sup> (Instituto Internacional de Productores de Goma Sintética, IISRP), clasificando los copolímeros de SBR en diferentes categorías:

- SBR serie 1000: Copolímeros obtenidos por copolimerización en caliente.
- SBR serie 1500: Copolímeros obtenidos por copolimerización en frío. Sus propiedades dependen de la temperatura de reacción y del contenido de estireno y emulsificante. La variación de estos parámetros afecta el peso molecular y por lo tanto las propiedades de la mezcla vulcanizada.
- SBR serie 1700: SBR 1500 extendida con aceite.
- SBR series 1600 y 1800: Se mezcla negro de carbón con goma SBR 1500 durante la producción mediante la incorporación de una dispersión acuosa de negro de carbón con el látex de SBR previamente extendido con aceite. Se obtiene una mezcla maestra cercana al producto final luego de la coagulación y secado.

## APLICACIONES

Los cauchos sintéticos suelen contener un 25% de estireno y un 75% de butadieno y sus aplicaciones incluyen en orden de importancia:

- Neumáticos.
- Espumas.
- Empaques.
- Suelas para zapatos.
- Aislamiento de alambres y cables eléctricos.
- Mangueras.

Los copolímeros de estireno-butadieno con mayor contenido de butadieno, hasta el 60%, se usan para hacer pinturas y recubrimientos acolchados. Para mejorar la adhesividad, en ocasiones se incorpora el ácido acrílico o los ésteres acrílicos, que elevan la polaridad de los copolímeros.

Otros usos que se le da son la fabricación de cinturones, mangueras para maquinarias y motores, juntas, y pedales de freno y embrague. En el hogar se encuentra en juguetes, masillas, esponjas, y baldosas. Entre los usos menos esperados se encuentra la producción de productos sanitarios, guantes quirúrgicos e incluso goma de mascar, correas transportadoras y de transmisión y artículos moldeados y perfiles.

## **ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO (SEBS)**

Los cauchos termoplásticos son materiales que combinan las características de buena procesabilidad de los materiales termoplásticos junto con las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados. Un SEBS es un SBS al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante el que se elimina la instauración de la cadena de polibutadieno. Este nuevo caucho tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, las radiaciones UV, etc. sin perder las propiedades de un termoplástico, haciéndoles muy útiles en aplicaciones en las que un SBS normal no sirve. La excelente resistencia al envejecimiento de todos los compuestos basados en SEBS es debida a la ausencia del doble enlace en la estructura polimérica. La flexibilidad en la formulación de este polímero permite la producción de amplios rangos de dureza para diferentes aplicaciones en la industria.

El SEBS es un material termoplástico que combina exitosamente las propiedades de un elastómero (caucho) junto con los bajos costes de procesamiento de los termoplásticos.

Debido a su reciente incorporación a la industria, hay muy poca literatura acerca de la investigación sobre el SEBS, independiente de otros materiales, cobrando más importancia a partir de la incorporación a la comunidad industrial de determinados SEBS con propiedades muy concretas, como es la transparencia.

Dentro del análisis de propiedades del SEBS, Wright <sup>[Wright, et al., 2002]</sup> analiza la mejora de propiedades del SEBS a altas temperaturas mediante la modificación de su composición química. Así mismo, Ghosh <sup>[Ghosh, et al., 1998]</sup> analiza la modificación en etapas del SEBS mediante la incorporación de aditivos, y su influencia en morfología y características mecánicas. Habermann <sup>[Habermann, 1990]</sup> propone métodos de procesamiento de elastómeros termoplásticos basados en copolímeros de bloque de SEBS; Arevalillo <sup>[Arevalillo, et al., 2008]</sup> propone el estudio de características reológicas de SEBS triturado, centrandó el análisis en la relajación mecánica a bajas frecuencias de flujo. Allen <sup>[Allen, et al., 2003, Allen, et al., 2001]</sup> estudia la degradación y estabilización del SEBS, así como su foto oxidación <sup>[Allen, et al., 2004, Luengo, et al., 2006]</sup>. Ishikawa <sup>[Ishikawa, et al., 2007]</sup> analiza el comportamiento térmico y retardante a la llama de copolímeros de SEB aditivados con varias sustancias.

En lo relativo a compuestos híbridos basados en SEBS, Zhang <sup>[Zhang, et al., 2010]</sup> investiga el rendimiento mecánico del compuesto híbrido ternario Nylon 6/SEBS Elastomer/Nano-SiO<sub>2</sub> mediante morfología controlada. Wilkinson <sup>[Wilkinson, et al., 2004]</sup> analiza la reacción del SEBS con injerto de anhídrido maleico (SEBS-g-MA) en la morfología y propiedades de mezclas ternarias de polipropileno/PA6/SEBS. Zulfiqar <sup>[Zulfiqar, et al., 2007]</sup> analiza las propiedades térmicas y mecánicas de un compuesto inorgánico basado en SEBS-g-MA. Tjong <sup>[Tjong, et al., 2002]</sup> analiza las características de rotura de fibras cortas de vidrio de un compuesto híbrido de SEBS y polipropileno. Sugimoto <sup>[Sugimoto, et al., 2009]</sup> analiza los cambios de morfología y reológicos de mezclas de SEBS e hidrocarburos.

Respecto al uso del SEBS como compatibilizador, Abreu <sup>[Abreu, et al., 2005]</sup> estudia copolímeros en bloque de SBS y SEBS para modificar a impacto compuestos de

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

polipropileno; Polacco <sup>[Polacco, et al., 2006]</sup> analiza el efecto de modificar las propiedades de un asfalto con SEBS.

Las principales características de los polímeros basados en SEBS son:

- Destacable rango de durezas y módulo elástico.
- Excelente resistencia al envejecimiento
- Muy buena procesabilidad a bajas temperaturas.
- Resistente a altas temperaturas.

Respecto a las características de procesado, destacar las siguientes:

- Material termoplástico.
- Características de procesado excelentes usando métodos convencionales.
- Tiempos reducidos de ciclo.
- Accesible para técnicas de procesado más sofisticadas: cámara caliente, coinyección, coextrusión, etc.
- Reciclado sencillo: reducido vertido de residuos y mayor aprovechamiento del material.

### **ADITIVOS**

Existe un grupo aditivos <sup>[BASF, 2011]</sup> dirigidos a los copolímeros de bloque estirénico que basan sus propiedades en la mejora de las siguientes características:

- Estabilizadores a la luz / absorbentes de luz ultravioleta.
- Agentes antiespumantes.
- Agentes humectantes.
- Agentes dispersantes.
- Antioxidantes.
- Fungicidas.
- Estabilizadores para calor.
- Agentes antiestáticos.
- Abrillantadores ópticos.

## **MISCIBILIDAD EN MEZCLAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS**

Dada la naturaleza de las mezclas poliméricas, en función de la estructura de los materiales que las integran, pueden dar diferentes fenómenos de compatibilidad/interacción que intervienen de forma decisiva en las prestaciones finales de la mezcla. Estas situaciones son consecuencia directa de la naturaleza de los polímeros que se someten al proceso de mezclado. Por ejemplo, dos polímeros fuertemente polares, con estructuras similares, dan lugar a mezclas total o parcialmente miscibles, donde es posible identificar una única fase más o menos homogénea.

Otra situación completamente diferente es cuando los dos polímeros que constituyen la mezcla son inmiscibles, formando un sistema bifásico. Uno actúa como matriz y el otro como fase dispersa. En general, se trata de mezclas con peores propiedades mecánicas que los sistemas miscibles, ya que la adhesión entre las fases no es siempre óptima. Siempre y cuando se produzca cierta interacción entre las fases, las prestaciones finales de la mezcla o *blend* se verán incrementadas.

Aunque existen sistemas de polímeros completamente miscibles (aquellos basados en mezclas de un polímero con diferentes tacticidades o con estructuras basadas en diferentes isómeros) la situación más habitual que se da en las mezclas de materiales poliméricos es la miscibilidad parcial tanto en sistemas bifásicos como en trifásicos, y en muchas ocasiones, la inmiscibilidad total <sup>[Hachiya, et al., 1998, Iza, et al., 2001]</sup>

Si bien los fenómenos de miscibilidad son más sencillos cuando la estructura y morfología de los polímeros es similar, también se está trabajando en el desarrollo de mezclas a priori incompatibles como las resultantes de la mezcla de un termoplástico semicristalino (el PET: polietileno tereftalato) con otro completamente amorfo (PVC), incrementando la compatibilidad mediante la incorporación de copolímeros que actúan en la interfase <sup>[Akovali, et al., 1998]</sup> y en ocasiones para mejorar las prestaciones de las mezclas se incorporan fibras de refuerzo de diversa naturaleza con la finalidad de transmitir los esfuerzos en la entrecara <sup>[Matuana, et al., 1998]</sup>.

Gran parte de las mezclas comerciales se centran en el segmento de los plásticos técnicos o de ingeniería, de ahí que se esté trabajando en la realización y compatibilización de mezclas de plásticos técnicos y de altas prestaciones <sup>[Seo, et al., 2002]</sup> intentando mejorar la miscibilidad /compatibilidad a través de determinados tipos de interacciones.

La noción de incompatibilidad ha evolucionado gradualmente, ya que determinadas interacciones entre polímeros distintos pueden incidir en un incremento de la miscibilidad. Igualmente, se ha demostrado la influencia de otros factores, como las condiciones de procesado, en la miscibilidad del sistema.

Aunque las mezclas de la mayoría de los polímeros presenten una separación de fases en su estructura como resultado de esta falta de miscibilidad, puede darse cierta compatibilidad entre los componentes que posibilita la preparación de estas.

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

Por lo general, estos sistemas parcialmente miscibles suelen presentar dos temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) <sup>[Prolongo, et al., 2002]</sup>. En caso de existir inmiscibilidad total, los valores de la  $T_f$  (temperatura de fusión) de cada uno de los componentes se mantiene en la misma temperatura, sin experimentar variación alguna. No obstante, en aquellos sistemas que presentan una miscibilidad parcial, aparecen dos  $T_g$  con los valores desplazados. Estas corresponden a la  $T_g$  de las fases ricas en cada uno de los componentes que mantienen suficiente entidad como para experimentar esta transición térmica.

Recientes estudios en sistemas parcialmente miscibles proponen la existencia de una zona de co-continuidad en la cual ambos componentes contribuyen a las prestaciones finales de la mezcla como si de matriz se trataran.

En este tipo de estructuras, los fenómenos de interacción entre las fases juegan un papel decisivo en las prestaciones finales de la mezcla. Las interacciones entre las zonas de contacto entre las dos fases da lugar a una serie de fenómenos de vital importancia para entender el comportamiento mecánico de las mezclas <sup>[Quintanilla, 1999]</sup>. La existencia de intensas interacciones en la interfase conduce a una buena transmisión de tensiones en el sistema y éste trabaja como un todo. Si los fenómenos de interacción entre las fases no son intensos, el sistema carece de cohesión y, ante cualquier sollicitación externa, cederá fracturándose.

Así pues, aunque la miscibilidad total no es una situación generalizada en las mezclas de polímeros, la existencia de cierta solubilidad puede mejorar considerablemente los fenómenos de interacción en la interfase incrementado el nivel de compatibilidad e interacción entre ambos componentes que integran la mezcla y ello repercute en una optimización de las prestaciones del material <sup>[Shah, et al., 2003]</sup>.

Son muchas las ventajas que pueden aportar una mezcla de diferentes materiales poliméricos <sup>[Paul, et al., 1980, Robeson, 1984]</sup>. Las principales características se reflejan en la Tabla II-3:

**Tabla II-3. Características mejorables con la mezcla de materiales poliméricos.**

Características mejorables	
Procesabilidad.	
Resistencia mecánica y rigidez.	
Resistencia al impacto.	
Lubricidad.	
Resistencia a la abrasión.	
Energía de impacto a bajas temperaturas.	
Estabilidad dimensional a temperaturas altas.	
Resistencia química.	

Consecuentemente, cualquier propiedad de un material polimérico puede intentar mejorarse a través de un proceso de mezclado con el material apropiado. Lo complejo en la preparación de las mezclas es la optimización de la formulación ya que los fenómenos de la miscibilidad son determinantes en las prestaciones finales de éstas.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Hay que definir materiales, rangos de composición y aditivos para la finalidad de la mezcla.

Finalmente, es importante considerar la procesabilidad de estas mezclas, pues si existe similitud en la fluidez de ambos componentes, el procesado será relativamente sencillo, pero en aquellos casos de diferencias considerables de fluidez, el proceso será más complejo y requerirá de mayor adición de determinadas materias para disminuir la diferencia de fluidez y facilitar el procesado.

## **ESTUDIO Y ANÁLISIS DEL MOLDEO POR INYECCIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS**

### ENTORNO SOCIO-ECONÓMICO DEL SECTOR DE INYECCIÓN

Los plásticos, desde su descubrimiento, se han convertido en uno de los principales materiales para la fabricación de multitud de artículos, no sólo por su versatilidad sino por la facilidad de incorporar diferentes elementos para obtener propiedades específicas. Esta característica es clave para haberle permitido entrar en un gran número de mercados y aplicaciones, sin disminuir el dinamismo que siempre ha poseído este sector.

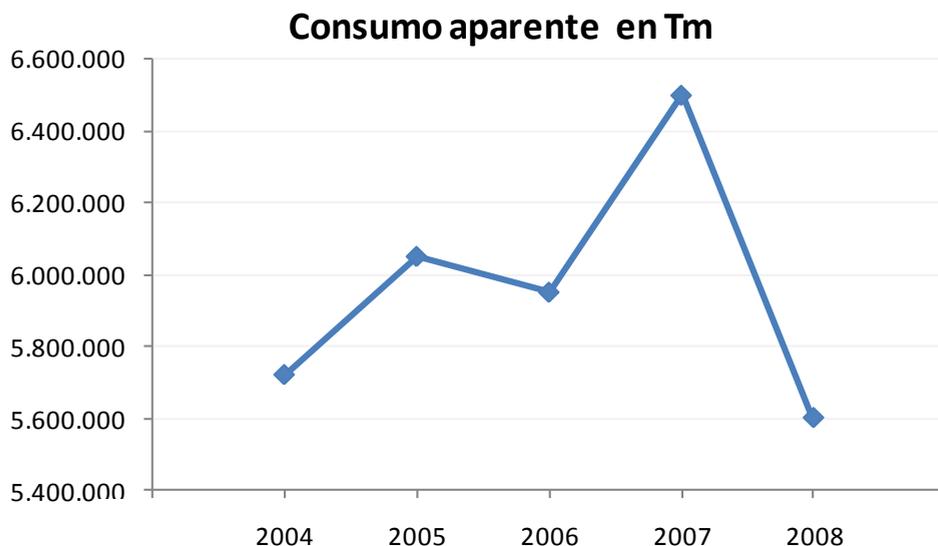
Debido a lo citado anteriormente, las tendencias de mercado indican que el plástico continuará siendo considerado como uno de los materiales de mayor uso a nivel mundial, factor que ha incrementado las investigaciones alrededor de este material con el objeto de satisfacer mayores necesidades de uso, resistencia y facilidad en la transformación, promoviendo la innovando en las tradicionales técnicas de fabricación de los plásticos y en la creación de nuevos materiales.

Dentro del actual contexto de crisis económica <sup>[C.E.P., 2010]</sup>, la actividad del sector se ha visto afectada muy directamente por el brusco descenso de la demanda, que ha obligado a las empresas a hacer frente a los stocks generados por la inercia productiva y la necesidad de reajustes para adecuar la fabricación a unos niveles de demanda inferiores.

A nivel comunitario Alemania sigue liderando el mercado seguido de Italia y Francia. Las cifras de exportación durante el primer semestre del 2009 de estos países son respectivamente de 269.411, 140.328 y 62.851 miles de € un 53%, 60% y 56% de las exportaciones respectivas alcanzadas en el 2008. Esto hace prever un descenso en la actividad algo menos acusada que en el caso de la maquinaria.

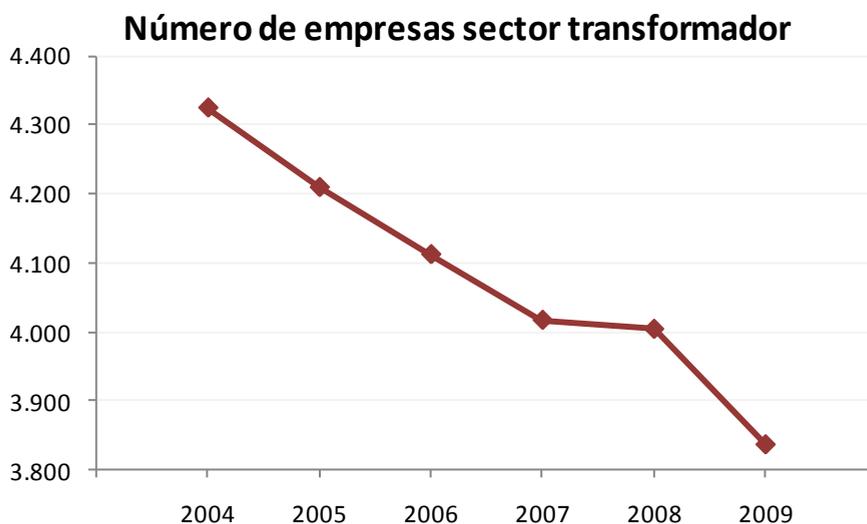
La demanda de moldes en España está estabilizada alrededor de los 215 millones de € anuales. Cabe destacar que a pesar de la difícil situación del sector, la producción del 2008 superó a la del año 2009 en un 5,5%, si bien sigue con niveles inferiores a los del 2004 y una elevada dependencia de las importaciones de procedencia Japón, China y Portugal.

Si bien el sector del plástico tuvo al año 2007 como un año récord en el consumo interno de materias primas, que alcanzó los 6,5 millones de Tm, en el 2008 esta cifra quedó reducida a 5,6 millones de Tm, es decir un retroceso del 13% que sitúa escasamente a niveles de consumo del 2004 (Figura II-16).



**Figura II-16. Consumo aparente de plástico en España (fuente: Centro Español de Plásticos).**

También el número de empresas del sector transformador se ha ido reduciendo desde el nivel de 4.234 empresas del 2004 hasta las 3.837 del 2009. No obstante esta reducción no debe imputarse solo a la reducción de la actividad sino también y en mayor medida a un proceso de reestructuración del sector, excesivamente fraccionado (Figura II-17).



**Figura II-17. Número de empresas de fabricación de productos de materias plásticas (fuente: Centro Español de Plásticos).**

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

En los últimos 60 años se ha llevado a cabo un desarrollo exponencial del sector del plástico en Europa occidental, siendo tan espectacular que actualmente se produce un volumen mayor de plásticos que de acero. El principal factor que ha impulsado su crecimiento es la facilidad y economía de transformación de estos materiales, en especial de los termoplásticos, que permiten la fabricación de grandes series con costes relativamente bajos. Por ello el crecimiento está más acusado en el uso de plásticos en productos de consumo.

### **EVOLUCIÓN DE LA TÉCNICA EN EL SECTOR DE INYECCIÓN**

Entre los diferentes los procesos de transformación (inyección, extrusión, soplado y vacío, principalmente) destaca el proceso de inyección, gracias a ciclos rápidos de producción y consecución de productos terminados a la salida de máquina, permitiendo que los materiales poliméricos estén reemplazando a otros materiales como metales, maderas y vidrios, y resolviendo necesidades tecnológicas.

La necesidad de controlar los parámetros de proceso en la inyección del plástico, junto con la innovación sobre las técnicas convencionales ha dado lugar a estudios y trabajos experimentales que investigan la influencia de los parámetros de proceso sobre las propiedades de las piezas y sobre la defectología de las mismas, así como posibles mejoras en el control del proceso. A continuación se citan estudios que tratan de entender el proceso de inyección mediante el análisis de la influencia de determinados parámetros de proceso con respecto a ciertos efectos que afectan a las piezas inyectadas.

Williams <sup>[Williams, et al., 1975]</sup> estudia el llenado del molde de inyección para materiales termoplásticos centrándose en el flujo de material en los canales circulares de pared fría y de pared caliente.

Cox <sup>[Cox, et al., 1986]</sup> analiza la influencia directa de la velocidad de inyección con aspectos relacionados con la pieza final, como las características mecánicas, el acabado superficial y las dimensiones, incluyendo la influencia de las cargas de materiales de refuerzo sobre el polímero.

Bushko <sup>[Bushko, et al., 1995]</sup> plantea un modelo para cuantificar las interacciones entre varios parámetros, como son: el molde, la temperatura de fusión del polímero, el espesor de la geometría y la presión de compactación aplicada sobre los esfuerzos residuales y la contracción de piezas planas.

Kalay <sup>[Kalay, et al., 1997]</sup> relaciona las condiciones de procesado con las propiedades físicas de las piezas obtenidas, concluyendo con un control de los parámetros de proceso para controlar la rigidez de la pieza obtenida sin tener pérdidas de resistencia.

Kamal <sup>[Kamal, et al., 1999]</sup> trata de analizar la influencia de pérdida de peso de la pieza en moldeo por inyección de termoplásticos amorfos.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Bigerelle <sup>[Bigerelle, et al., 2008]</sup> caracteriza la influencia de cuatro parámetros de proceso sobre la rugosidad de las piezas finales obtenidas por inyección, como parámetro de control para garantizar la funcionalidad e integridad de una superficie.

Cheng <sup>[Cheng, et al., 2008]</sup> propone una optimización de moldeo por inyección basada en la evaluación difusa de la moldeabilidad, logrando un modelo válido, factible y superior a los demás por su capacidad de modelar la dinámica de la lógica difusa en la toma de decisiones de humanos expertos.

Kurt <sup>[Kurt, et al., 2009]</sup> plantea una investigación experimental de la inyección de plástico, evaluando los efectos de la presión de la cavidad del molde y la temperatura sobre la calidad del producto final. La calidad de las piezas moldeadas es crucial con respecto a su capacidad funcional, y por lo tanto, una gran atención debe ser dirigida hacia el mantenimiento de las dimensiones y tolerancias. Los resultados de este estudio experimental indican que la presión de la cavidad del molde y la temperatura son los factores dominantes que determinan la calidad del producto final en el moldeo por inyección de plástico.

Benítez-Rangel <sup>[Benitez-Rangel, et al., 2010]</sup> parte de la coincidencia de varios autores en optimizar el flujo de un polímero fundido cambiando su viscosidad, pero el aditivado con productos químicos para ayudar a lograr esta característica cambia las propiedades moleculares del polímero. Por ello proporciona un equipamiento mecánico para modificar la viscosidad de los polímeros fundidos mediante la inducción de vibraciones, sin sacrificar las propiedades del polímero en las piezas inyectadas, y sin implicar modificaciones importantes a la máquina o al molde.

Brezinova <sup>[Brezinova, et al., 2010]</sup> analiza las condiciones de rozamiento en el desgaste de partes funcionales del molde de inyección, determinando cambios morfológicos en la superficie mediante la evaluación del desgaste y de las condiciones térmicas de forma simultánea.

Consecuentemente, los parámetros de proceso afectan a la obtención de características concretas de piezas inyectadas, procediendo a determinarse por expertos en producción de moldeo por inyección.

La ayuda aportada por modelos matemáticos supone una resolución aproximada para casos sencillos (geometrías simples).

Kamal <sup>[Kamal, et al., 1972]</sup> plantea un modelo matemático, basado en la conjunción de las ecuaciones de continuidad, cantidad de movimiento y energía en fluidos, válido para su aplicación sobre geometrías básicas no complejas.

Wu <sup>[Wu, et al., 1974]</sup> parte del trabajo de Kamal para evaluar el llenado de una geometría circular inyectada por su centro.

Stevenson <sup>[Stevenson, 1978]</sup> introduce un método gráfico basado en el análisis dimensional con el que determina la presión de inyección y la fuerza de cierre requeridas para la dinámica de llenado del molde.

## SIMULACIÓN Y MODELIZACIÓN DE PROCESOS DE INYECCIÓN

La introducción de modelos de simulación numéricos ha permitido el desarrollo de paquetes informáticos que permiten evaluar las condiciones de inyección a partir de parámetros básicos iniciales, solucionando las limitaciones de geometría.

Hieber <sup>[Hieber, et al., 1980, Hieber, et al., 1983]</sup> propone modelos de simulación basados en elementos finitos, para el llenado de la cavidad en piezas de espesor variable.

Wang <sup>[Wang, et al., 1986, Wang, et al., 1988]</sup> propone una simulación dinámica por moldeo por inyección de plástico de finas piezas tridimensionales.

Chiang <sup>[Chiang, et al., 1991, Chiang, et al., 1991]</sup> plantea una simulación unificada, empleando elementos finitos, del llenado y post llenado de moldeo por inyección.

Los modelos numéricos apoyados de paquetes informáticos proceden a facilitar las simulaciones y aportar más información:

Himasekhar <sup>[Himasekhar, et al., 1992]</sup> plantea una simulación tridimensional del enfriamiento del molde en inyección; Chiang <sup>[Chiang, et al., 1993]</sup> plantea una simulación integrada de la fluidez y la transferencia de calor en moldeo por inyección para la predicción de contracciones y deformaciones. Wolf <sup>[Wolf, 1994]</sup> prueba y desarrolla modelos experimentales para el paquete informático Moldflow<sup>®</sup> como software disponible para la simulación del llenado de la cavidad en moldes para inyección de plástico.

Titomanlio <sup>[Titomanlio, et al., 1995]</sup> trabaja sobre una simulación numérica del moldeo por inyección basada en los modelos y recientes extensiones de Williams y Lord para identificar propiedades del material que son relevantes en el proceso de modelado y posteriores etapas tras el llenado. Chun <sup>[Chun, 1999]</sup> analiza el llenado de la cavidad del molde mediante simulación para detectar atrapes de aire y líneas de soldadura, con el objetivo de visualizar problemas durante el proceso de inyección y entender la causa de los mismos con propuesta de soluciones mediante técnicas de simulación.

Zhou <sup>[Zhou, et al., 2002]</sup> trabaja modelos 3D de superficies para simular por ordenador el llenado en la inyección del molde; Dubay <sup>[Dubay, et al., 2004]</sup> plantea un control de temperatura en la inyección del molde, basándose en técnicas predictivas para el control del diseño, simulación e implementación. Hodolic <sup>[Hodolic, et al., 2009]</sup> desarrolla un modelo integrado de sistema CAD (*computer aided design*) y sistema CAE (*computer aided engineering*) para inyección de plástico, que permite trabajar la verificación de parámetros del molde, cálculo y selección del molde.

Johnston <sup>[Johnston, et al., 2009]</sup> trabaja una proceso de control de la inyección del molde basada en la simulación online; Una simulación numérica online es capaz de predecir las variables de estado tales como la tasa de flujo, temperatura de fusión, velocidad de corte y viscosidad de fusión mediante el uso de datos en tiempo real de un sensor de presión de la boquilla. Wang <sup>[Wang, et al., 2010]</sup> trabaja en la misma línea mediante el control online depresión-volumen-temperatura en un molde prototipo. Los datos obtenidos en línea de P-V-T mejora en la predicción exacta de la contracción y deformación.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

El análisis del proceso de inyección de plástico y sus fases tiene en la actualidad un conjunto de herramientas disponible que permiten determinar las condiciones idóneas para el procesamiento de materiales poliméricos. Estas herramientas permiten correlacionar el resultado final en pieza con los parámetros del proceso.

## **II.3. MATERIALES PARA LA MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO**

### **INTRODUCCIÓN**

La metodología de valoración del ambiente térmico <sup>[NTP, 2008]</sup> se basa en la respuesta humana a las diferentes situaciones provocadas por la combinación de las seis variables que definen el ambiente térmico, cuatro ambientales y dos ligadas al individuo, y que son las siguientes: la temperatura del aire, la temperatura radiante media, la humedad relativa, la velocidad del aire, la actividad metabólica y el aislamiento del vestido.

La valoración final se expresa a través de dos índices: el índice PMV (del inglés *predicted mean vote*) y el índice PPD (del inglés *predicted percentage of dissatisfied*). El índice PMV daría la estimación de la sensación térmica, mientras que el PPD proporcionaría información sobre el grado de incomodidad.

Estos índices pueden ser utilizados para el diseño de ambientes térmicos confortables o para la evaluación de ambientes térmicos existentes. La norma UNE-EN-ISO 7730/2006 <sup>[AENOR, 2006]</sup> establece tres clases o categorías de calidad basadas en el equilibrio entre las posibilidades económicas y tecnológicas y el menor número de personas insatisfechas usuarias de dichos ambientes. Es en el momento del diseño de la instalación cuando se escoge una determinada categoría de ambiente térmico, pero es a lo largo de la vida útil de la misma cuando la metodología de valoración permite comprobar que los requisitos establecidos en la fase de diseño se mantienen en el tiempo.

Cualquier actividad que realice el cuerpo humano requiere el aporte de energía. De la energía que se moviliza sólo una pequeña parte es invertida en la realización del trabajo, en tanto que el resto se transforma en calor. Una mínima fracción del calor generado se utiliza para mantener la temperatura interna del cuerpo en un valor constante (37 °C), mientras que el resto debe ser disipado al ambiente, sin olvidar que el flujo de transferencia de calor viene determinado por las características térmicas del mismo y que el calor fluye de las zonas más cálidas a las más frías.

Se denomina “balance térmico” al equilibrio que se establece entre el organismo y el ambiente en el que el calor generado internamente y/o ganado del ambiente es igual a la cantidad de calor cedido al ambiente. Los mecanismos fisiológicos que propician los intercambios de calor están regidos por el sistema de termorregulación del cuerpo humano. En ambientes térmicos moderados, el trabajo de termorregulación es mínimo y es suficiente modificar la temperatura de la piel y la secreción del sudor para mantener el equilibrio térmico.

Los índices PMV y PPD expresan la sensación térmica y el grado de insatisfacción para el conjunto del cuerpo. Sin embargo, la insatisfacción <sup>[NTP, 1998]</sup> puede, asimismo, ser debida al calentamiento o enfriamiento no deseado de una zona del cuerpo. Este tipo de incomodidad suele ser debida a la existencia de corrientes de aire, sobre todo

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

aquellas que inciden en nuca y tobillos, a suelos demasiado calientes o fríos, a asimetrías de temperatura radiante elevadas entre planos opuestos o a diferencias de temperatura entre tobillos y cabeza excesivas.

En la norma UNE-EN-ISO 7730:1996 <sup>[AENOR, 1996]</sup> se define el confort o neutralidad térmica como la manifestación subjetiva de conformidad o satisfacción con el ambiente térmico existente. También es posible definirlo como aquel estado de satisfacción con las características térmicas del ambiente, cuya condición básica, de forma general, es que exista el equilibrio térmico sin necesidad de sudar. Para una persona concreta que realice un nivel de actividad “M”, con una ropa y en un entorno dado, el equilibrio térmico se alcanzará mediante una combinación específica de temperatura media de la piel y pérdida de sudor. Por otro lado, un hombre estará en equilibrio térmico cuando su producción interna de calor corporal sea la misma que la pérdida de calor hacia el ambiente en que se encuentra.

El método Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup> se trata seguramente del método más completo, práctico y operativo para la valoración del confort térmico en espacios interiores, y contempla todas las variables presentes en los intercambios térmicos persona-ambiente, siendo éstos, el nivel de actividad, características de la ropa, temperatura seca del aire, humedad relativa, temperatura radiante media y velocidad relativa del aire. La norma integra los factores indicados, ofreciendo el porcentaje de personas insatisfechas (PPD) con las condiciones térmicas del ambiente.

Los desarrollos ofrecidos por Fanger <sup>[Fanger, 1972]</sup> se basan en un muestreo sobre 1300 sujetos, y demuestran que el mejor resultado posible conlleva la insatisfacción del 5% del grupo, es decir, es imposible conseguir unas condiciones ideales en el mismo recinto para la totalidad de las personas.

Para cuantificar todo esto, Fanger establece un índice de valoración medio denominado “voto medio estimado” (PMV), el cual refleja la opinión de un grupo numeroso de personas sobre su sensación térmica, valorada según una escala con los 7 niveles siguientes (Tabla II-4):

Tabla II-4. Índice de valoración de la sensación térmica de Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup>

PMV	Sensación
+3	Muy caluroso
+2	Caluroso
+1	Ligeramente caluroso
0	Confort (neutro)
-1	Ligeramente frío
-2	Frío
-3	Muy frío

Este es el valor medio de los votos emitidos por un grupo numeroso de personas expuestas al mismo ambiente. No obstante, los votos individuales presentan una dispersión alrededor de dicho valor medio, y es de gran utilidad el prever el porcentaje de personas que van a estar incómodas por frío o por calor. Esta previsión se consigue mediante el índice PPD (porcentaje estimado de insatisfechos), basada nuevamente en la escala de sensación térmica (Tabla II-5):

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

Tabla II-5. Escala de sensación térmica de Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup>

PMV	PPD	Sensación
+3	99 %	Muy caluroso
+2	77 %	Caluroso
+1	26 %	Ligeramente caluroso
0	5 %	Confort (neutro)
-1	26 %	Ligeramente frío
-2	77 %	Frío
-3	99 %	Muy frío

Existen otros estudios relacionados con la inercia térmica, como el de Balageas <sup>[Balageas, et al., 1980]</sup>, en el que analiza a través de una ecuación genérica un nuevo método para la medición de la efusividad térmica (inercia térmica).

MarciakKozłowska, J. <sup>[MarciakKozłowska, et al., 1996]</sup> estudió la inercia térmica de los materiales calentados con un pulso láser más rápido que su tiempo de relajación.

Finalmente, otros estudios van enfocados hacia el sector de la construcción y el confort térmico que aportan determinados materiales incorporados en edificios, como Lefebvre, G. <sup>[Lefebvre, 1989]</sup> que analizó la inercia térmica de los edificios basándose en un análisis modal o Roucoult, J. M. <sup>[Roucoult, et al., 1994]</sup> que llevó a cabo una caracterización simplificada de la inercia térmica de la construcción monozonea.

## **MECANISMOS DE CONTROL DEL CONFORT TÉRMICO**

Existen en la actualidad 3 mecanismos de control del confort térmico:

- Membranas.
- Materiales con cambio de fase (PCM, del inglés *phase change material*).
- Sistemas de ventilación.

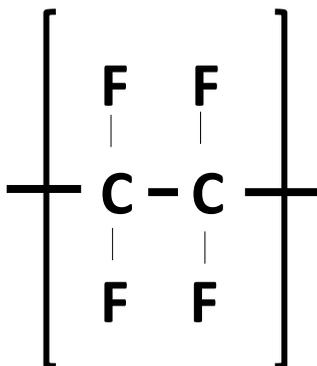
Los dos primeros mecanismos están basados en el material empleado y se detallan a continuación:

### **Membranas**

Las membranas son textiles técnicos y controlan la humedad interna y externa.

Pueden estar basadas en politetrafluoroetileno (PTFE) o teflón, polímero similar al polietileno.

La multinacional DuPont <sup>[DUPONT, 2011]</sup> comercializa este y otros cuatro polímeros de semejante estructura molecular y propiedades, destacando entre ellos la resina PFA (perfluoroalcóxido) y el copolímero FEP (copolímero de etileno-propileno fluorado), llamados Teflon-PFA y Teflon-FEP respectivamente. En la Figura II-18 0-18 se muestra la unidad monomérica del politetrafluoretileno o teflón:



**Figura II-18. Representación esquemática de la estructura monomérica del politetrafluoretileno.**

Tanto el PFA como el FEP comparten las propiedades características del PTFE, ofreciendo una mayor facilidad de manipulación en su aplicación industrial.

Otra variedad de membranas son las basadas en el termoplástico elastómero poliéter-éster (TPEEs).

Todos los grados de TPEEs son copolímeros de bloque que consisten en un segmento rígido de PBT (polibutileno tereftalato) y un segmento blando/flexible sobre la base de glicoles poliéter (Figura II-19).

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

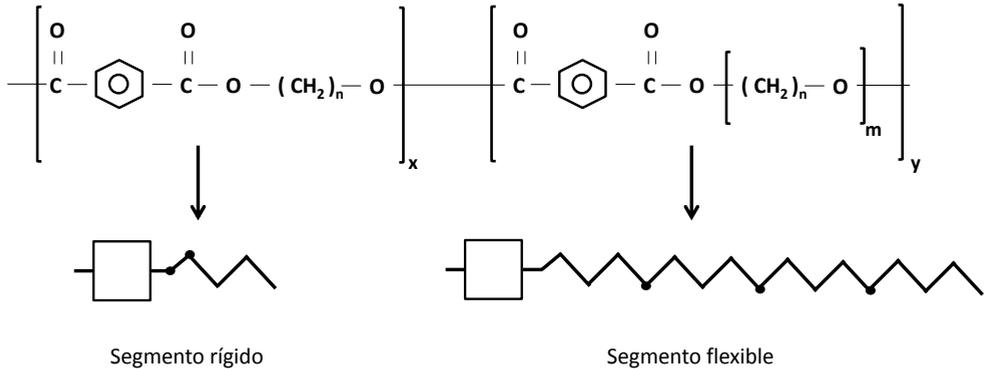


Figura II-19. Figura esquemática representativa de un copolímero de bloque.

Los copolímeros de bloque de poliéster-éster, también llamado goma poliéster, combinan la elasticidad deseable del caucho y la fuerza de plásticos de ingeniería.

La membrana basada en el polímero poliéster-éster posee una estructura no porosa.

Ejemplos comerciales, con sus propiedades, se detallan a continuación:

**Membrana Goretex®:** Basada en politetrafluoretileno (PTFE), la membrana GORE-TEX® es una material que aplicado a botas y zapatos ofrece las siguientes ventajas:

- impermeabilidad de larga duración.
- máxima capacidad de transpiración.
- permite la salida del calor corporal en todas las condiciones climatológicas.
- mantiene la zona protegida seca, asegurando una total comodidad.

Las capacidades de impermeabilidad y transpiración aseguran al usuario un mayor confort, por mantener excelentes condiciones de sequedad y térmicas.

Es una membrana microporosa; los poros microscópicos de la membrana son 20.000 veces menores que una gota de agua, pero 700 veces mayores que una molécula de vapor de agua. Esto explica por qué el agua líquida no puede atravesar el material ni siquiera a presiones muy altas. Por eso es tan impermeable.

Respecto a la transpiración, esos mismos poros microscópicos son la clave de la transpiración de la membrana. Cediendo el vapor de agua en caso de exceso de calor. La molécula de vapor de agua es más pequeña que los microporos de la membrana, dotando a ésta de capacidad de transpiración.

**Membrana Sympatex®:** Sus componentes hidrófilos (afinidad por el agua) absorben la humedad del cuerpo y luego la transportan hacia el exterior. Así, la ropa no se humedece por dentro, el usuario no se acalora demasiado y tampoco pierde calor. Ello contribuye al bienestar óptimo para un esfuerzo pleno.

La membrana está compuesta de poliéster-éster (TPEEs reciclable e inocuo para la salud. Esto la hace absolutamente ecológico. Estos tejidos permiten una

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

impermeabilidad 100% al viento, transpirabilidad óptima y repelencia al agua, protegiendo contra el enfriamiento producido por el viento.

### **Materiales con cambio de fase (PCM)**

Estos materiales combaten la pérdida de calor, absorbiendo y desprendiendo calor. Tienen un alto calor de fusión, y su punto de transición de fase se encuentra en el entorno de la temperatura de operación, capaces de almacenar y liberar cantidades sustanciales de energía.

Los PCM actúan como “unidades de almacenamiento de calor latente” y entre las diversas aplicaciones (desde los años 50 con un impulso a partir de finales de los 70) destacan:

- Interruptores electrónicos (primera aplicación).
- Envases “inteligentes” capaces de regular la temperatura de los alimentos (frío/calor).
- Incorporación a elementos constructivos para facilitar y abaratar el confort térmico en edificaciones.
- Aditivo en cementos y hormigones para mejorar el fraguado y las propiedades de grandes construcciones (puentes, etc.).
- Incorporación en textiles como elemento de confort térmico.
- Almacenamiento de energía térmica en energía solar de aplicación doméstica.
- Almacenamiento de energía térmica en plantas termosolares.
- Desarrollo de baterías avanzadas.

Las características deseables de los PCM son:

- Temperatura de cambio de fase en el entorno de la temperatura de operación requerida:
  - Punto de fusión <15 °C: aplicaciones de frío.
  - Punto de fusión 20 °C-30 °C: aplicaciones en confort térmico.
  - Puntos de fusión superiores: almacenamiento de energía.
- Alto calor latente de fusión/solidificación.
- Alta conductividad térmica.
- Resistencia a las condiciones de operación.
- Baja corrosividad.
- Alta densidad.
- Pequeño cambio de volumen en la transición de fase.
- Medioambientalmente sostenible.
- Viable desde el punto de vista económico.

Los PCM poseen propiedades que les hacen muy atractivos en el almacenamiento de energía térmica.

## **MATERIALES CON CAMBIO DE FASE (PCM)**

### **INTRODUCCIÓN**

Los materiales con cambio de fase (PCMs) poseen la capacidad de almacenar de calor (unidades de almacenamiento de calor latente), alto calor de fusión y punto de transición de fase en el entorno de la temperatura de operación. El objetivo para el que son diseñados es evitar la pérdida de calor mediante la absorción o desprendimiento del mismo.

Una clasificación de los PCM en base a su composición <sup>[Pérez, 2010]</sup> se detalla en la Tabla II-6:

**Tabla II-6. Clasificación de los PCM**

<b>PM Tipo de PCM</b>	<b>Composición</b>
Orgánicos	Compuestos de parafina
	Compuestos sin parafina
Inorgánicos	Sales hidratadas
	Metálicos
Eutécticos	Orgánico-Orgánico
	Orgánico-Inorgánico
	Inorgánico-Inorgánico

Los PCM poseen propiedades que les hacen muy atractivos en el almacenamiento de energía térmica.

El estado del arte está más desarrollado en aplicaciones de baja y media temperatura que en las de alta temperatura. Existe un amplio campo para el I+D en cuanto al “screening” (selección) de PCM, la micro/macroencapsulación, el desarrollo de nuevos materiales y de nuevos sistemas de almacenamiento.

Fallahi y Fang <sup>[Fallahi, et al., 2010, Fang, et al., 2010, Fang, et al., 2009]</sup> preparan microPCMs en base a diferentes tipos de parafinas y analizan su comportamiento térmico.

Hadam <sup>[Hamdan, et al., 2004]</sup> analiza la transferencia de calor durante la fusión de un material con cambio de fase, determinando la propagación e inclinación de la interfase sólido-líquido a lo largo del tiempo

Alkan <sup>[Alkan, et al., 2009]</sup> estudia la preparación, caracterización y propiedades térmicas de un PMC microencapsulado para el almacenamiento de energía térmica. Una vez microencapsulado el PMMA, procede a un análisis con microscopía SEM e infrarrojos FT-IR, análisis térmico por calorimetría DSC y termogravimétrico TGA, para concluir en el buen potencial térmico.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Alvarado y Bucovec <sup>[Alvarado, et al., 2006, Bukovec, et al., 1989]</sup> proceden de igual manera al análisis del comportamiento de microPCMs con técnicas DSC y TGA.

Huang <sup>[Huang, et al., 2007]</sup> estudia las mejoras aportadas por un modelo 3D de análisis de materiales con cambio de fase y compara los resultados con los aportados por un modelo 2D previo.

Finalmente, en un plazo más largo, la investigación en nanofluidos y nano-PCM puede suponer un importante avance en la aplicación de las tecnologías basadas en PCM.

Una clasificación de los PCM, en base al tamaño de las cápsulas <sup>[Microtek Laboratories, 2010]</sup>, puede ser la siguiente:

- MicroPCMs
- MacroPCMs

### **MicroPCMs**

La microencapsulación podría definirse como el proceso de rodear o envolver una sustancia en otra sustancia a escala muy reducida, produciendo cápsulas que van desde menos de una micra a varios cientos de micras de tamaño. Las microcápsulas pueden ser de forma esférica, con una pared continua rodeando el núcleo, mientras que otras son asimétricas y con formas variables, con una cantidad de pequeñas gotas de material de núcleo incorporado a lo largo de la microcápsula. Los tres estados de la materia (sólidos, líquidos y gases) pueden ser microencapsulados. Esto permite que los materiales en fase líquida y de gas puedan ser manipulados con más facilidad que los de estado sólido, y pueden permitirse un cierto grado de protección a las personas que manipulan materiales peligrosos.

Aportan una solución al aumento de demanda del consumidor por mejorar la eficiencia energética y regulación térmica. La sustancia PCM es normalmente una parafina o éster de ácido graso que absorbe y desprende calor con el objetivo de mantener una temperatura definida. Independientemente del estado (líquido o sólido) del PCM, la cápsula permanece en estado sólido, pues es un polímero inerte y muy estable.

La microencapsulación puede lograrse a través de gran cantidad de técnicas, en base al propósito que se plantee. Las sustancias pueden ser microencapsuladas con la intención de que el material base esté confinado dentro de paredes de la cápsula durante un período específico de tiempo. Por otra parte, los materiales del núcleo se pueden encapsular para que se liberen poco a poco a través de las paredes de la cápsula, conocida como de liberación controlada o difusión, o cuando las condiciones externas desencadenen que paredes de la cápsula rompan, fundan o se disuelvan (Figura II-20).

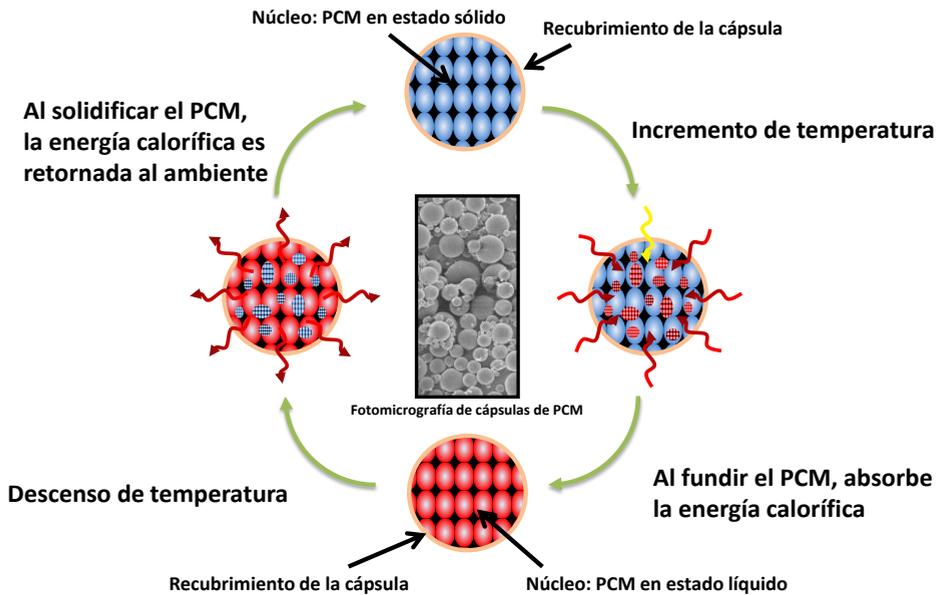


Figura II-20. Esquema de funcionamiento de los materiales con cambio de fase (PCM) microencapsulados.

La sustancia encapsulada puede ser denominada material del núcleo, ingrediente activo, agente, relleno, carga útil, núcleo o fase interna. El material empleado para el encapsulado del núcleo se conoce como revestimiento, membrana, depósito o material de la pared. Las microcápsulas pueden tener una pared o en depósitos de varios dispuestos en capas de diferentes espesores en torno a la base.

Sus características típicas son:

- Cualquier color.
- Temperaturas disponibles: rangos regulables según demanda.
- Forma: Polvo seco o pasta de filtración húmeda. El producto de filtración se puede diluir más para adaptarse a su aplicación.
- Tamaño medio de partícula: micras.
- Estabilidad a elevadas temperaturas.

### MacroPCMs

Son cápsulas esféricas de un tamaño mayor (3-5 mm) que contienen elevadas concentraciones de materiales con cambio de fase.

Estos materiales fueron originalmente desarrollados para ser empleados en refrigeración de chalecos y prendas de vestir. Regulan la temperatura corporal de individuos que trabajan en ambientes calurosos, como los soldados en misiones en el desierto.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

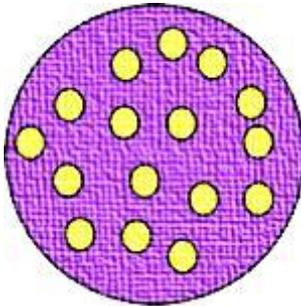
---

El macroPCM absorbe el exceso de calor y permite al usuario por mayor tiempo en una temperatura más confortable. Las partículas son típicamente cargadas en los chalecos, en la parte interior, que está en contacto con la piel. No obstante, están apareciendo más aplicaciones.

Sus características típicas son:

- Cualquier color.
- Temperaturas disponibles: rangos regulables según demanda.
- Forma: esférica, bolas sólidas.
- Tamaño medio de partícula: mm.

La tecnología de macroencapsulación emplea un proceso de encapsulación de doble capa, creando una cápsula con una configuración en forma de matriz. La Figura II-21 muestra la disposición de la macrocápsula de PCM.



**Figura II-21. Representación esquemáticas de una macrocápsula de materiales con cambio de fase (PCMs)**

## **APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS MICROENCAPSULADOS**

Las aplicaciones para los materiales microencapsulados son casi ilimitadas. Los materiales microencapsulados se utilizan en agricultura, productos farmacéuticos, alimentos, cosméticos y fragancias, productos textiles, papel, pinturas recubrimientos, y adhesivos, aplicaciones de impresión, y muchas otras industrias.

Históricamente, el papel de copia sin carbón fue el primer producto comercial en utilizar microcápsulas. Una capa de tinta incolora microencapsulada se aplicaba a la hoja superior de papel, y un material revelador se aplicaba a las siguientes hojas. Cuando se aplicaba la presión al escribir, las cápsulas rompían y la tinta reacciona con el revelador para producir el color oscuro de la copia.

### **Aplicaciones en el sector textil**

Hoy en día la industria textil hace uso de materiales microencapsulados para mejorar las propiedades de los productos terminados. Una aplicación cada vez más utilizada es la incorporación de materiales con cambio de fase microencapsulados (PCM). Los materiales con cambio de fase absorben y liberan calor en respuesta a cambios en las temperaturas del entorno. Cuando la temperatura aumenta, el material con cambio de fase se funde, absorbiendo el exceso de calor, y se siente genial. Por el contrario, cuando las temperaturas descienden, el PCM libera calor que se solidifica y se siente caliente. Esta característica de los materiales con cambio de fase microencapsulados puede aprovecharse para aumentar el nivel de confort para los usuarios de equipos deportivos, equipos militares, ropa, ropa de cama, materiales de construcción, y muchos otros productos de consumo. Los PCM microencapsulados incluso han sido utilizados en la sistemas de protección térmica patentados por la NASA (*national aeronautics and space administration*) para las naves espaciales.

Como se ha podido comprobar, las tecnologías de microencapsulación abarcan un amplio rango de aplicaciones en diversidad de sectores industriales, con posibilidad de incorporación de diferentes compuestos.

En relación a los materiales concambio de fase (PCMs), como se ha descrito anteriormente, son numerosas las aplicaciones en el sector textil; no obstante, en los últimos años han incrementado las potenciales aplicaciones en otros sectores industriales.

No obstante, el uso principal de los productos microPCM se encuentra en el revestimiento de telas y espumas para la industria textil. El material de revestimiento tiene amplias aplicaciones para su uso en prendas de vestir varias, tales como ropa interior y exterior, guantes y calzado. Estos productos de uso final, que contienen microPCMs, trabajan absorbiendo el exceso de calor del cuerpo, almacenando el calor, y lo liberan de nuevo al cuerpo cuando sea necesario.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Un ejemplo serían los microPCM empleados en chaquetas de esquí, que inicialmente absorben el calor corporal (el PCM funde dentro de la cápsula) y lo almacena hasta que la temperatura del cuerpo baja debido a la temperatura ambiente, desprendiendo calor para regular la temperatura y proporcionar confort.

En el sector textil, los microPCMs se han incorporado a la ropa, calzado, fundas para muebles, colchones, ropa exterior, uniformes militares, ropa de trabajo, sillas para bebé, etc. para la regulación de la temperatura.

Recientemente, Gahremanzadeh <sup>[Gahremanzadeh, et al., 2010]</sup> analiza la mejora de propiedades sobre la superficie de tejidos basados en lana al incorporar microPCMs, observando una actividad termal superior, una mayor durabilidad y una mejora del rendimiento de la fibra.

Choi <sup>[Choi, et al., 2005]</sup> estudia los cambios en la temperatura de los tejidos tratados con PCMs en ambientes fríos y templados, analizando de manera objetiva y subjetiva las sensaciones soportadas.

Zhang <sup>[Zhang, et al., 2003, Zhang, et al., 1995]</sup> estudia almacenamiento de calor y la termorregulación en fibras no tejidas con PCMs.

### **Encapsulado de pesticidas**

Algunos pesticidas son encapsulados para ser liberados a lo largo del tiempo, permitiendo a los agricultores aplicarlos con menos frecuencia, en lugar de requerir pesticidas muy concentrados y quizás tóxicos con aplicaciones iniciales seguidas de aplicaciones repetidas con tal de luchar contra la pérdida de eficacia debido a la evaporación o la degradación. Protegiendo los pesticidas de la exposición total a los elementos disminuye el riesgo para el medio ambiente (así como protege de haber estado expuesto a productos químicos) y proporciona una estrategia más eficiente para el control de plagas.

### **Encapsulado en el sector alimentario**

Los ingredientes de los alimentos son encapsulados por varias razones. La mayoría de los aromas son volátiles, por lo que la encapsulación de estos componentes extiende la vida útil de los productos mediante la retención en el sabor de los alimentos, que de otra manera se evaporaría y se perdería. Algunos ingredientes son encapsulados para enmascarar el sabor, tales como los nutrientes añadidos para reforzar un producto, sin comprometer el gusto al que va destinado el mismo. Por otra parte, los sabores son a veces encapsulados para durar más tiempo, como en la goma de mascar. La cantidad de aroma encapsulado requerido es mucho menor que los aromatizantes líquidos, ya que el aromatizante líquido se pierde y no se recupera mientras se mastica. Algunos aromas contienen componentes reactivos, por lo que para que no reaccionen y pierdan sabor antes de tiempo son encapsulados de manera individual al producto

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

terminado. Igualmente, algunos aromas también deben ser protegidos de oxidación u otras reacciones causadas por la exposición a la luz.

### **Encapsulado en el sector farmacéutico**

Algunas variedades de formulaciones farmacéuticas orales e inyectables son microencapsuladas para ser liberadas durante períodos más largos de tiempo o en determinados lugares del cuerpo. La aspirina, por ejemplo, puede causar úlceras pépticas y hemorragias si la dosis se introduce a la vez. Por lo tanto las tabletas de aspirina se producen a menudo por la compresión de cantidades de microcápsulas que poco a poco liberan la aspirina a través de sus envoltorios, disminuyendo el riesgo de daño estomacal.

### **Microencapsulación en el sector de la construcción**

En el sector de la construcción, los microPCM se han incorporado en los materiales de construcción, para aumentar la eficiencia energética de los edificios residenciales y comerciales. Estos materiales se utilizan en combinación con el calor radiante y la energía solar para ampliar la eficiencia de la calefacción y la refrigeración de estos sistemas. Los microPCM también se están incorporando en paredes, yesos, aislamientos, tableros de fibras, tejas, azulejos, baldosas, techos, etc.

Hasse <sup>[Hasse, et al., 2011]</sup> lleva a cabo la realización, prueba y modelado numérico de tableros que contienen un material con cambio de fase, bajo condiciones de aire y agua.

### **Microencapsulación en almacenamiento y transporte**

En almacenamiento y transporte, los microPCMs son una magnífica alternativa para el costoso transporte refrigerado o el hielo seco. Los microPCMs se pueden incorporar en los contenedores de muestras biomédicas, productos farmacéuticos, productos perecederos, alimentos, muestras de laboratorio y productos químicos sensibles a la temperatura durante el transporte.

### **Microencapsulación en electrónica**

En electrónica se pueden emplear para enfriar los componentes eléctricos en las computadoras, el aumento de ciclos de trabajo en los láseres, y ayudar a mantener una temperatura constante de instrumentación científica y equipo militar utilizado en el campo.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

### **Microencapsulación en automoción**

Aparecen nuevas aplicaciones como el sector de automoción, donde Kim <sup>[Kim, et al., 2010]</sup> estudia la viabilidad de una nueva técnica de refrigeración que emplea un material de cambio de fase para un motor. Este nuevo sistema de refrigeración contribuirá a una reducción sustancial en el sistema de refrigeración en términos de volumen y prestaciones.

### **Microencapsulación en telefonía**

Igualmente, en telefonía móvil, Setoh <sup>[Setoh, et al., 2010]</sup> examina el enfriamiento de los teléfonos móviles que utilizan un material de cambio de fase (PCM), llevando a cabo prototipos experimentales de teléfonos móviles fabricados con aluminio. El estudio indica que el uso de disipadores de calor mediante PCMs fue efectivo para el enfriamiento de los teléfonos móviles en las condiciones de uso moderado intermitente.

Wutting <sup>[Wutting, et al., 2007]</sup> propone la incorporación de PCMs en la refrigeración memorias flash, como consecuencia de la reciente sustitución de los discos duros (informática) por estos dispositivos.

## **TÉCNICAS**

Los procesos de microencapsulación suelen clasificarse en dos grupos <sup>[Microtek Laboratories, 2010]</sup> : procesos químicos (Figura II-22) y procesos mecánicos o físicos (Figura II-23). Estas clasificaciones pueden, sin embargo, ser un poco engañosas, ya que algunos procesos clasificados mecánicos puede implicar o incluso depender de una reacción química, y algunas técnicas químicas se basan únicamente en los procesos físicos. Una indicación más clara de a qué categoría pertenece un método de encapsulación es si las cápsulas se producen en un tanque o reactor que contiene líquido, como en los procesos químicos, o si como en los procedimientos mecánicos o físicos, que emplean una fase gaseosa como parte de la encapsulación y se basan principalmente en dispositivos y equipos disponibles a nivel comercial para generar microcápsulas.

### **Métodos químicos**

- 1) Las cápsulas de papel autocopiante y otras aplicaciones se producen mediante una técnica química llamada coacervación compleja. Este método de encapsulación se aprovecha de la reacción de las soluciones acuosas de polímeros catiónicos y aniónicos, tales como la gelatina y la goma arábiga. Los polímeros forman una fase concentrada llama coacervato complejo. El coacervato coexiste en equilibrio con una fase diluida flotante. Cuando el material del núcleo, inmiscible en agua, se introduce en el sistema, se forman películas delgadas de

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

polímero coacervato que envuelven las gotitas dispersas de material del núcleo. Las películas delgadas luego se solidifican para hacer las cápsulas aprovechables.

- 2) La polimerización interfacial (IFP: *interfacial polymerization*) es otro método químico de microencapsulación. Esta técnica se caracteriza por la formación de paredes a través de la rápida polimerización de monómeros en la superficie de las gotas o partículas de material del núcleo dispersas. Un monómero multifuncional se disuelve en el material del núcleo, y esta solución se dispersa en una fase acuosa. A continuación se añade a la fase acuosa una sustancia reactiva al monómero, y la polimerización rápida sobreviene en las superficies de las gotitas de núcleo, formando las paredes de la cápsula. IFP se puede utilizar para preparar microcápsulas grandes, pero la mayoría procesos IFP comerciales producen cápsulas pequeñas en el rango de 20 a 30 micras de diámetro para herbicidas y el uso de plaguicidas, o incluso un rango aún menor con diámetros de 3 a 16 micras para tinta de papel autocopiante.

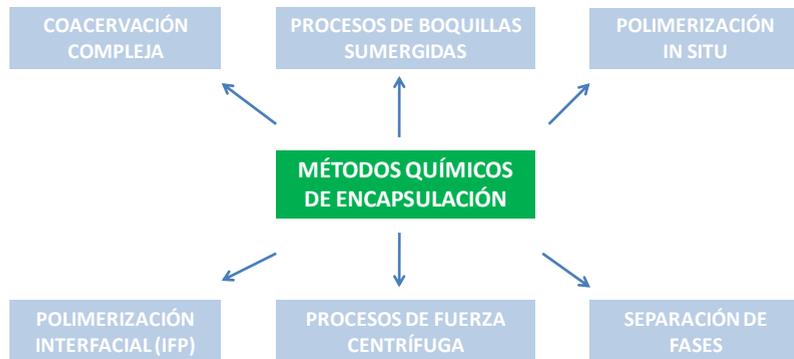


Figura II-22. Esquema de procesos químicos de encapsulación.

- 3) La incompatibilidad polímero-polímero, también denominada separación de fases, es por lo general agrupada con otras técnicas químicas de encapsulación, a pesar de que por lo general no hay reacción química en el proceso. Este método utiliza dos polímeros que son solubles en un disolvente común, pero no se mezclan uno con el otro en la solución. Los polímeros forman dos fases separadas, una rica en el polímero destinado a formar las paredes de la cápsula y la otra rica en el otro polímero incompatible, con la intención de inducir a la separación de las dos fases.

El segundo polímero no está destinado a formar parte de la pared de la microcápsula terminada, aunque algunos pueden ser atrapados dentro de la cubierta de la cápsula y se mantienen como una impureza.

- 4) La polimerización in situ es una técnica de encapsulación química muy similar a la polimerización interfacial. La característica distintiva de la polimerización in situ es que no se incluyen reactivos en el material del núcleo. Toda la polimerización se produce en la fase continua, en lugar de a ambos lados de la entrecara entre la fase continua y el material del núcleo, como en el IFP.

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Ejemplos de este método son los sistemas de encapsulación urea-formaldehído (UF) y melamina formaldehído (MF).

- 5) Los procesos de fuerza centrífuga se desarrollaron en la década de 1940 para encapsular los aceites y vitaminas de pescado, para protegerlos de la oxidación. En este método una emulsión de aceite y agua se saca a través de pequeños agujeros en una taza rotatoria en un baño de aceite. La porción acuosa de la emulsión es rica en polímero soluble en agua, como la gelatina, que gelatiniza cuando se enfría. Las gotas resultantes se enfrían para formar bolas de matriz de polímero gelificada que contienen gotas dispersas de aceite que se secan para aislar.
- 6) Un concepto similar a los procesos de fuerza centrífuga son los procesos de boquillas sumergidas para la producción de microcápsulas cuando el aceite del material del núcleo se extruye con gelatina a través de una boquilla de dos fluidos. Las gotitas de aceite están envueltas en gelatina ya que se saca a través de la boquilla. A continuación, las cápsulas se enfrían para gelatinizar las paredes, antes de ser recogido y secado.

### **Métodos físicos**

El secado por aspersión es un método de microencapsulación mecánica desarrollada en la década de 1930. Una emulsión es preparada por la dispersión del material del núcleo, por lo general un aceite o ingrediente activo inmisible con el agua, en una solución concentrada de material de pared hasta que el tamaño deseado de las gotitas de aceite se alcanza. La emulsión resultante se atomiza en un spray de gotas bombeando la mezcla a través un disco giratorio en el compartimiento caliente de un secador por pulverización. Allí la porción de agua de la emulsión se evapora, produciendo cápsulas secas de forma variable que contienen gotas dispersas de material del núcleo. Las cápsulas se recogen a través de descargas continuas de la cámara de secado por pulverización. Este método también puede ser utilizado para secar pequeños materiales microencapsulados de una solución acuosa se produce por métodos químicos.

El recubrimiento de lecho fluido es otro método de encapsulación mecánica que se limita a encapsulación de materiales de núcleo sólidos, incluidos los líquidos absorbidos por sólidos porosos. Esta técnica se utiliza ampliamente para encapsular productos farmacéuticos. Las partículas sólidas a encapsular se suspenden en un chorro de aire y luego son cubiertos por una lluvia de material de recubrimiento líquido. Las cápsulas son trasladadas a un área donde sus cubiertas se solidifican por enfriamiento o evaporación de disolventes. El proceso de suspensión, la pulverización, y el enfriamiento se repite hasta que las paredes de las cápsulas son del grosor deseado. Este proceso se conoce como el proceso Wurster cuando la boquilla de pulverizado se encuentra en la parte inferior del lecho fluidizado de partículas. El revestimiento de lecho fluidizado y el proceso de Wurster son variaciones del método de recubrimiento de bandeja. En el recubrimiento de bandeja, las partículas sólidas se

## ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.

mezclan con un material de recubrimiento en seco y la temperatura se eleva de modo que el material de recubrimiento se funde y envuelve las partículas fundamentales, y luego se solidifica por enfriamiento, o bien, el material de revestimiento se puede aplicar gradualmente a las partículas del núcleo cayendo en un vaso en lugar de ser completamente mezclado con las partículas de núcleo desde el principio de la encapsulación.



Figura II-23. Esquema de procesos físicos de encapsulación.

Los procesos de extrusión centrífuga generalmente producen cápsulas de mayor tamaño, de 250 micras hasta unos pocos milímetros de diámetro. Los materiales del núcleo y del envoltorio, que deben ser inmiscibles entre sí, son empujados a través de una boquilla giratoria de dos fluidos. Este movimiento forma una cuerda ininterrumpida que de forma natural se divide en pequeñas gotas redondas directamente, después de limpiar la boquilla. Las continuas paredes de estas gotitas se solidifican, ya sea por enfriamiento o por un baño de gelificación, dependiendo de la composición y las propiedades del material del recubrimiento.

Otro proceso de encapsulación mecánica es la separación por suspensión rotacional, o el método de disco giratorio. La fase interna se dispersa en el material líquido de la pared y la mezcla avanza en un disco giratorio. Las gotas de puro material de cubierta son arrojadas fuera del borde del disco con discretas partículas de material del núcleo dentro de una piel de material de la cubierta.

Después de haber sido solidificado por enfriamiento, las microcápsulas se recogen por separado de las partículas del material de la cubierta.

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

### **III. REFERENCIAS**

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Abdelaziz, M. M., Youssef, H. A., Yoshii, F., Makuuchi, K. and Elmiligy, A. A., "STABILIZATION OF RADIATION-VULCANIZED SBR AGAINST THERMAL-OXIDATION", *Polymer Degradation and Stability*, 46:(2), 143-150 (1994).

Abreu, F., Forte, M. M. C. and Liberman, S. A., "SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, 95:(2), 254-263 (2005).

Adhikari, R., Godehardt, R., Huy, T. A. and Michler, G. H., "Low temperature tensile deformation behaviour of styrene/butadiene based thermoplastic elastomer", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 56:(11), 573-577 (2003).

ADVANCED CAE TECHNOLOGY, I., "C-MOLD REFERENCE MANUAL", ADVANCED CAE TECHNOLOGY, INC., (1997).

AENOR, "UNE-EN 31092:1996 Textiles. Determinación de las propiedades fisiológicas. Medida de la resistencia térmica y de la resistencia al vapor de agua en condiciones estacionarias.", (1996).

AENOR, "UNE-EN ISO 7730/2006 - Ergonomía del ambiente térmico. Determinación analítica e interpretación del bienestar térmico mediante el cálculo de los índices PMV y PPD y los criterios de bienestar térmico local.", (2006).

Akovali, G. and Karababa, E., "Compatibility study of waste poly(ethylene terephthalate) with poly(vinyl chloride). II", *Journal of Applied Polymer Science*, 68:(5), 765-774 (1998).

Alkan, C., Sari, A., Karaipekli, A. and Uzun, O., "Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93:(1), 143-147 (2009).

Alvarado, J. L., Marsh, C., Sohn, C., Vilceus, M., Hock, V., Phetteplace, G. and Newell, T., "Characterization of supercooling suppression of microencapsulated phase change material by using DSC", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86:(2), 505-509 (2006).

Allen, N. S., Barcelona, A., Edge, M., Wilkinson, A., Merchan, C. G. and Quiteria, V. R. S., "Aspects of the thermal and photo stabilisation of high styrene-butadiene copolymer (SBC)", *Polymer Degradation and Stability*, 91:(6), 1395-1416 (2006).

Allen, N. S., Barcelona, A., Edge, M., Wilkinson, A., Merchan, C. G. and Quiteria, V. R. S., "Thermal and photooxidation of high styrene-butadiene copolymer (SBC)", *Polymer Degradation and Stability*, 86:(1), 11-23 (2004).

Allen, N. S., Edge, M., Mourelatou, D., Wilkinson, A., Liauw, C. M., Parellada, M. D., Barrio, J. A. and Quiteria, V. R. S., "Influence of ozone on styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) copolymer", *Polymer Degradation and Stability*, 79:(2), 297-307 (2003).

Allen, N. S., Edge, M., Wilkinson, A., Liauw, C. M., Mourelatou, D., Barrio, J. and Martinez-Zaporta, M. A., "Degradation and stabilisation of styrene-ethylene-butadiene-

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

*styrene (SEBS) block copolymer*", *Polymer Degradation and Stability*, 71:(1), 113-122 (2001).

Allen, N. S., Luengo, C., Edge, M., Wilkinson, A., Parellada, M. D., Barrio, J. A. and Santa Quiteria, V. R., "*Photooxidation of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer*", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 162:(1), 41-51 (2004).

Arevalillo, A., Munoz, M. E., Santamaria, A., Fraga, L. and Barrio, J. A., "*Novel rheological features of molten SEBS copolymers: Mechanical relaxation at low frequencies and flow split*", *European Polymer Journal*, 44:(10), 3213-3221 (2008).

Arnold, K. R. and Meier, D. J., "*A RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF SBS BLOCK COPOLYMERS*", *Journal of Applied Polymer Science*, 14:(2), 427-& (1970).

Asami, T. and Nitta, K., "*Morphology and mechanical properties of polyolefinic thermoplastic elastomer I. Characterization of deformation process*", *Polymer*, 45:(15), 5301-5306 (2004).

Bagley, E. B., "*END CORRECTIONS IN THE CAPILLARY FLOW OF POLYETHYLENE*", *Journal of Applied Physics*, 28:(5), 624-627 (1957).

Balageas, D. and Ory, D., "*GENERALIZED EQUATION OF TOUCHAU-TYPE EFFUSIMETER - IMPROVEMENT OF THE MEASURING METHOD FOR THERMAL EFFUSIVITY (THERMAL INERTIA)*", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 23:(3), 339-347 (1980).

Balart, R., López, J., García, D. and Parres, F., "*Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*", Ed. U.P.V., (2003).

Banerjee, P. and Mandal, B. M., "*Blends of HCl-doped polyaniline nanoparticles and poly(vinyl chloride) with extremely low percolation threshold - A morphology study*", *Synthetic Metals*, 74:(3), 257 (1995).

Barbaroux, M., Stalet, G., Regnier, G. and Trotignon, J. P., "*Determination of the inter-relationships between processing conditions and properties of an injection molded silicone ring using an experimental design*", *International Polymer Processing*, 12:(2), 174-181 (1997).

Basan, S. and Guven, O., "*A COMPARISON OF VARIOUS ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC METHODS APPLIED TO THE DEGRADATION OF PVC*", *Thermochimica Acta*, 106:(169-178 (1986).

BASF, T. C. C.-. "*Aditives' catalogue*", (2011).

Batch, G. L., Macosko, C. W. and Kemp, D. N., "*REACTION-KINETICS AND INJECTION-MOLDING OF LIQUID SILICONE-RUBBER*", *Rubber Chemistry and Technology*, 64:(2), 218-233 (1991).

Beaman, R. G. and Cramer, F. B., "*POLYMER CHARACTERIZATION - A TYPICAL COPOLYAMIDE SYSTEM*", *Journal of Polymer Science*, 21:(98), 223-235 (1956).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Benitez-Rangel, J. P., Trejo-Hernandez, M., Morales-Hernandez, L. A. and Dominguez-Gonzalez, A., "*Improvement of the Injection Mold Process by Using Vibration Through a Mold Accessory*", *Materials and Manufacturing Processes*, 25:(7), 577-580 (2010).

Berger, G. and Beitzel, M., "*Weather-resistant TPE - Specially-stabilized TPW based on SBC*", *Kunststoffe-Plast Europe*, 90:(8), A106+ (2000).

Berglund, C. A. and McKay, K. W., "*VISCOELASTIC PROPERTIES OF A STYRENE-ISOPRENE-STYRENE TRIBLOCK COPOLYMER AND ITS BLENDS WITH POLYISOPRENE HOMOPOLYMER AND STYRENE-ISOPRENE DIBLOCK COPOLYMER*", *Polymer Engineering and Science*, 33:(18), 1195-1203 (1993).

Bianchi, U., Pedemont.E and Turturro, A., "*MORPHOLOGY OF STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMERS*", *Polymer*, 11:(5), 268-& (1970).

Bigerelle, M., Van Gorp, A. and Iost, A., "*Multiscale roughness analysis in injection-molding process*", *Polymer Engineering and Science*, 48:(9), 1725-1736 (2008).

Boubakri, A., Guermazi, N., Elleuch, K. and Ayedi, H. F., "*Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material*", *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 527:(7-8), 1649-1654 (2010).

Boubakri, A., Haddar, N., Elleuch, K. and Bienvenu, Y., "*Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane*", *Materials & Design*, 31:(9), 4194-4201 (2010).

Brezinova, J. and Guzanova, A., "*Friction Conditions during the Wear of Injection Mold Functional Parts in Contact with Polymer Composites*", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29:(11), 1712-1726 (2010).

Buckley, C. P., Prisacariu, C. and Martin, C., "*Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure*", *Polymer*, 51:(14), 3213-3224 (2010).

Bukovec, N., Bukovec, P. and Arbanas, V., "*TG AND DSC INVESTIGATION OF CACL<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, A PHASE-CHANGE MATERIAL FOR ENERGY-STORAGE*", *Thermochimica Acta*, 148:(281-288 (1989).

Bushko, W. C. and Stokes, V. K., "*SOLIDIFICATION OF THERMOVISCOELASTIC MELTS .2. EFFECTS OF PROCESSING CONDITIONS ON SHRINKAGE AND RESIDUAL-STRESSES*", *Polymer Engineering and Science*, 35:(4), 365-383 (1995).

C.E.P., C. E. P. C. E. d. P.-. "*El sector de los plásticos 2009*", *Centro Español de Plásticos*, 88 (2010).

Canevarolo, S. V., Birley, A. W. and Hemsley, D. A., "*EFFECT OF PROCESSING CONDITIONS ON STYRENE BUTADIENE STYRENE THERMOPLASTIC RUBBER*", *British Polymer Journal*, 18:(1), 60-64 (1986).

Carrasco, F., "*THE EVALUATION OF KINETIC-PARAMETERS FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA - COMPARISON BETWEEN ESTABLISHED METHODS AND THE GENERAL ANALYTICAL EQUATION*", *Thermochimica Acta*, 213:(115-134 (1993).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

- Coats, A. W. and Redfern, J. P., "*KINETIC PARAMETERS FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA*", *Nature*, 201:(491), 68-& (1964).
- Cortizo, M. S., Larsen, D. O., Bianchetto, H. and Alessandrini, J. L., "*Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts*", *Polymer Degradation and Stability*, 86:(2), 275-282 (2004).
- Cox, H. W. and Mentzer, C. C., "*INJECTION-MOLDING - THE EFFECT OF FILL TIME ON PROPERTIES*", *Polymer Engineering and Science*, 26:(7), 488-498 (1986).
- Crawford, R. J., "*Plastics Engineering*", Ed. Butterworth & Heinemann, (1998).
- Cross, M. M., "*RHEOLOGY OF NON-NEWTONIAN FLUIDS - A NEW FLOW EQUATION FOR PSEUDOPLASTIC SYSTEMS*", *Journal of Colloid Science*, 20:(5), 417-437 (1965).
- Chan-Park, M. B., Katsoulis, D. E. and Baney, R. H., "*Characterization of a rigid silicone resin*", *Polymer Composites*, 24:(1), 13-23 (2003).
- Charsley, E. L. a. W., S. B., "*Thermal analysis, techniques and aplicaciones*", Royal Society of Chemistry, (1992).
- Cheng, J., Feng, Y. X., Tan, J. R. and Wei, W., "*Optimization of injection mold based on fuzzy moldability evaluation*", *Journal of Materials Processing Technology*, 208:(1-3), 222-228 (2008).
- Chiang, H. H., Hieber, C. A. and Wang, K. K., "*A UNIFIED SIMULATION OF THE FILLING AND POSTFILLING STAGES IN INJECTION-MOLDING .1. FORMULATION*", *Polymer Engineering and Science*, 31:(2), 116-124 (1991).
- Chiang, H. H., Hieber, C. A. and Wang, K. K., "*A UNIFIED SIMULATION OF THE FILLING AND POSTFILLING STAGES IN INJECTION-MOLDING .2. EXPERIMENTAL-VERIFICATION*", *Polymer Engineering and Science*, 31:(2), 125-139 (1991).
- Chiang, H. H., Himasekhar, K., Santhanam, N. and Wang, K. K., "*INTEGRATED SIMULATION OF FLUID-FLOW AND HEAT-TRANSFER IN INJECTION-MOLDING FOR THE PREDICTION OF SHRINKAGE AND WARPAGE*", *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme*, 115:(1), 37-47 (1993).
- Choi, K., Chung, H. J., Lee, B., Chung, K. H., Cho, G. S., Park, M., Kim, Y. and Watanuki, S., "*Clothing temperature changes of phase change material-treated warm-up in cold and warm environments*", *Fibers and Polymers*, 6:(4), 343-347 (2005).
- Chun, D. H., "*Cavity filling analyses of injection molding simulation: bubble and weld line formation*", *Journal of Materials Processing Technology*, 90:(177-181) (1999).
- Chung, C. I. and Gale, J. C., "*NEWTONIAN BEHAVIOR OF A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 14:(6), 1149-1156 (1976).
- Chung, C. I., Griesbach, H. L. and Young, L., "*HIGH-TEMPERATURE MORPHOLOGICAL TRANSITION IN A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK CO-POLYMER*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 18:(6), 1237-1242 (1980).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Chung, C. I. and Lin, M. I., "NATURE OF MELT RHEOLOGICAL TRANSITION IN A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 16:(3), 545-553 (1978).

De Sarkar, M., Mukunda, P. G., De, P. P. and Bhowmick, A. K., "Degradation of hydrogenated styrene-butadiene rubber at high temperature", *Rubber Chemistry and Technology*, 70:(5), 855-870 (1997).

Del Vecchio, R. J., "Understanding design experiments", Ed. Hanser, (1997).

Dietrich, W., Heinrich, L. and Neumann, R., "MANUFACTURING PROCESS AND APPLICATION OF SILICONE RESIN SOLUTIONS", *Chemische Technik*, 41:(3), 127-129 (1989).

DIN-24450, "DIN 24450: Machines for the processing of plastics and rubber; definitions", (1987).

Dubay, R., Diduch, C. and Li, W. G., "Temperature control in injection molding. Part II: Controller design, simulation, and implementation", *Polymer Engineering and Science*, 44:(12), 2318-2326 (2004).

DUPONT, "PRODUCTS AND SERVICES", (2011).

Eisenschitz, R., Rabinowitsch, B. and Weissenberg, K., "Zur Analyse des Formveränderung Widerstandes." Mit Deutsch Materialprüf Sonderh"", (1929).

Fakirov, S., Denchev, Z., Apostolov, A. A., Stamm, M. and Fakirov, C., "MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION DURING DEFORMATION OF A POLY(ETHER ESTER) THERMOPLASTIC ELASTOMER BY SMALL-ANGLE X-RAY-SCATTERING", *Colloid and Polymer Science*, 272:(11), 1363-1372 (1994).

Fallahi, E., Barmar, M. and Kish, M. H., "Preparation of Phase-change Material Microcapsules with Paraffin or Camel Fat Cores: Application to Fabrics", *Iranian Polymer Journal*, 19:(4), 277-286 (2010).

Fang, G. Y., Li, H., Liu, X. and Wu, S. M., "Experimental Investigation of Performances of Microcapsule Phase Change Material for Thermal Energy Storage", *Chemical Engineering & Technology*, 33:(2), 227-230 (2010).

Fang, Y. T., Kuang, S. Y., Gao, X. N. and Zhang, Z. G., "Preparation of nanoencapsulated phase change material as latent functionally thermal fluid", *Journal of Physics D-Applied Physics*, 42:(3), (2009).

Fanger, P. O., "Thermal comfort: analysis and applications in environmental engineering", McGraw-Hill - New York, 224 (1972).

Flynn, J. H. and Wall, L. A., "A QUICK DIRECT METHOD FOR DETERMINATION OF ACTIVATION ENERGY FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 4:(5PB), 323-& (1966).

Franta, I., "Elastomers and Rubber Compounding Materials", Elsevier, 607 (1989).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Frick, A. and Rochman, A., "*Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC)*", *Polymer Testing*, 23:(4), 413-417 (2004).

Frick, A., Rochmann, A. and Stern, C., "*Material characterization and quality control of TPU elastomers*", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 56:(6), 330-+ (2003).

Ganter, M., Brandsch, R., Thomann, Y., Malner, T. and Bar, G., "*Recent progress in atomic force microscopy of elastomers, TPE blockcopolymers and blends*", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 52:(11), 717-+ (1999).

Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D., "THE EFFECT OF THE REACTION HEAT ON KINETIC-ANALYSIS BY TG UNDER A RISING TEMPERATURE PROGRAM .1", *Thermochimica Acta*, 215:(83-95 (1993).

Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D., "THE EFFECT OF THE REACTION HEAT ON KINETIC-ANALYSIS BY TG UNDER A RISING TEMPERATURE PROGRAM .3", *Thermochimica Acta*, 221:(1), 1-12 (1993).

Garcia, D., Balart, R., Parres, F. and Lopez, J., "*Compatibility study of recycled poly(vinyl chloride)/styrene-acrylonitrile blends*", *Journal of Applied Polymer Science*, 106:(1), 20-27 (2007).

Garcia, D., Balart, R., Sanchez, L. and Lopez, J., "*Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation*", *Polymer Engineering and Science*, 47:(6), 789-796 (2007).

George, S. C., Ninan, K. N., Groeninickx, G. and Thomas, S., "Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 78:(6), 1280-1303 (2000).

Ghahremanzadeh, F., Khoddami, A. and Carr, C. M., "*Improvement in Fastness Properties of Phase-Change Material Applied on Surface Modified Wool Fabrics*", *Fibers and Polymers*, 11:(8), 1170-1180 (2010).

Ghosh, S., Khastgir, D. and Bhowmick, A. K., "Phase modification of SEBS block copolymer by different additives and its effect on morphology, mechanical and dynamic mechanical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, 67:(12), 2015-2025 (1998).

Gill, J. S., Marwah, U. R. and Misra, B. M., "*PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILICONE MEMBRANES FOR SUPPORTED LIQUID MEMBRANE APPLICATIONS*", *Journal of Membrane Science*, 76:(2-3), 157-163 (1993).

Glauert, A. M., "*Practical methods in electron microscopy.*", E. North-Holland, (1982).

Goyanes, S., Lopez, C. C., Rubiolo, G. H., Quasso, F. and Marzocca, A. J., "*Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends*", *European Polymer Journal*, 44:(5), 1525-1534 (2008).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Habermann, R., "PROCESSING METHODS OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON SEBS-BLOCK-COPOLYMERS (DESCRIBED USING THE EXAMPLE OF THERMOLAST-K)", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 43:(2), 150-152 (1990).

Haberstroh, E., Michaeli, W. and Henze, E., "*Simulation of the filling and curing phase in injection molding of liquid silicone rubber (LSR)*", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21:(5), 461-471 (2002).

Hachiya, H., Takayama, S. and Takeda, K., "*Properties of immiscible polymer alloys without compatibilizer*", *Journal of Applied Polymer Science*, 70:(12), 2515-2520 (1998).

Hafner, O. T. and Goritz, D., "*MORPHOLOGICAL INVESTIGATIONS ON SBS AND SIS TRIBLOCK ELASTOMERS*", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 48:(11), 778-& (1995).

Hamdan, M. A. and Al-Hinti, I., "*Analysis of heat transfer during the melting of a phase-change material*", *Applied Thermal Engineering*, 24:(13), 1935-1944 (2004).

Han, L., Zhu, G. X., Zhang, W. and Chen, W., "*Composition, Thermal Properties, and Biodegradability of a New Biodegradable Aliphatic/Aromatic Copolyester*", *Journal of Applied Polymer Science*, 113:(2), 1298-1306 (2009).

Harrison, D. J. P., Johnson, J. F. and Yates, W. R., "AGING OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES .1. STABILITY OF STYRENE-ISOPRENE-STYRENE BLOCK CO-POLYMER FILMS AT 95-DEGREES-C", *Polymer Engineering and Science*, 22:(14), 865-869 (1982).

Hasse, C., Grenet, M., Bontemps, A., Dendievel, R. and Sallee, H., "*Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a Phase Change Material*", *Energy and Buildings*, 43:(1), 232-238 (2011).

He, Y., Daniels, E. S., Klein, A. and ElAasser, M. S., "*Hydrogenation of styrene-butadiene rubber (SBR) latexes*", *Journal of Applied Polymer Science*, 64:(10), 2047-2056 (1997).

Hieber, C. A. and Shen, S. F., "*A FINITE-ELEMENT-FINITE-DIFFERENCE SIMULATION OF THE INJECTION-MOLDING FILLING PROCESS*", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 7:(1), 1-32 (1980).

Hieber, C. A., Socha, L. S., Shen, S. F., Wang, K. K. and Isayev, A. I., "*FILLING THIN CAVITIES OF VARIABLE GAP THICKNESS - A NUMERICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION*", *Polymer Engineering and Science*, 23:(1), 20-26 (1983).

Himasekhar, K., Lottey, J. and Wang, K. K., "*CAE OF MOLD COOLING IN INJECTION-MOLDING USING A 3-DIMENSIONAL NUMERICAL-SIMULATION*", *Journal of Engineering for Industry-Transactions of the Asme*, 114:(2), 213-221 (1992).

Hobbs, S. y. a. W., C.H., "*Morphology characterization by microscopy techniques.*", E. Willey-Interscience, 1:(1990).

Hodolic, J., Matin, I., Stevic, M. and Vukelic, D., "*Development of Integrated CAD/CAE System of Mold Design for Plastic Injection Molding*", *Materiale Plastice*, 46:(3), 236-242 (2009).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Hollande, S. and Laurent, J. L., "Degradation process of an industrial thermoplastic elastomer polyurethane-coated fabric in artificial weathering conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 73:(12), 2525-2534 (1999).

Horowitz, H. H. and Metzger, G., "*A NEW ANALYSIS OF THERMOGRAVIMETRIC TRACES*", *Analytical Chemistry*, 35:(10), 1464-& (1963).

Huang, M. J., Eames, P. C. and Norton, B., "Comparison of predictions made using a new 3D phase change material thermal control model with experimental measurements and predictions made using a validated 2D model", *Heat Transfer Engineering*, 28:(1), 31-37 (2007).

Idurre Sáez de Ocáriz, F. A. y. B. G., "Termografía infrarroja como ensayo no destructivo: detección de defectos en componentes aerospaciales", *Centro de Tecnologías Aeronáuticas (CTA)*, (2005).

IISRP, I. I. o. S. R. P.-. "*SBR clasification*",

Ishikawa, T., Takasa, K., Yamashita, T., Mizuno, K. and Takeda, K., "*Thermal behaviors and flame-retardancy of styrene-ethylene-butadiene-styrene-block copolymer containing various additives*", *Journal of Applied Polymer Science*, 104:(1), 156-161 (2007).

ISO-868, I. O. f. S.-. "ISO 868:2003 Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)", (2003).

ISO-11357-4, I. O. f. S.-. "ISO 11357-4:Plastics -- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 4: Determination of specific heat capacity", (2005).

ISO-11443, I. O. F. S.-. "ISO11443:2005 Plastics -- Determination of the fluidity of plastics using capillary and slit-die rheometers", INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, (2005).

Iza, M., Bousmina, M. and Jerome, R., "*Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends*", *Rheologica Acta*, 40:(1), 10-22 (2001).

Jansson, J. F., "*POLYMER ORTHOPEDIC IMPLANT MATERIALS*", *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 59:(2), 204-205 (1988).

Jia, Y. X., Sun, S., Liu, L. and Ji, Z., "Finite element simulation of mechanical property evolvement of silicone rubber in the hot vulcanizing process", *Polymer International*, 53:(1), 41-47 (2004).

Jia, Y. X., Sun, S., Xue, S. X., Liu, L. L. and Zhao, G. Q., "*Numerical simulation of moldable silicone rubber vulcanization process based on thermal coupling analysis*", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42:(5), 883-898 (2003).

Johnston, S. P., Kazmer, D. O. and Gao, R. X., "*Online Simulation-Based Process Control for Injection Molding*", *Polymer Engineering and Science*, 49:(12), 2482-2491 (2009).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Kalay, G. and Bevis, M. J., "Processing and physical property relationships in injection molded isotactic polypropylene .1. Mechanical properties", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35:(2), 241-263 (1997).

Kamal, M. R. and Kenig, S., "*INJECTION MOLDING OF THERMOPLASTICS .1. THEORETICAL MODEL*", *Polymer Engineering and Science*, 12:(4), 294-& (1972).

Kamal, M. R., Varela, A. E. and Patterson, W. I., "*Control of part weight in injection molding of amorphous thermoplastics*", *Polymer Engineering and Science*, 39:(5), 940-952 (1999).

Kennedy, P. P. K., "*Flow analysis of injection molds*", Hanser/Gardner Publications, (1995).

Kim, K. B., Choi, K. W., Kim, Y. J., Lee, K. H. and Lee, K. S., "Feasibility study on a novel cooling technique using a phase change material in an automotive engine", *Energy*, 35:(1), 478-484 (2010).

Knowles, J. C., "*DEVELOPMENT OF A NATURAL DEGRADABLE POLYMER FOR ORTHOPEDIC USE*", *Journal of Medical Engineering & Technology*, 17:(4), 129-137 (1993).

Kolarik, J., "Evaluation of the extent of interfacial debonding in polymer blends", *Polymer*, 37:(6), 887-891 (1996).

Kolarik, J., "A MODEL FOR THE YIELD STRENGTH OF BINARY BLENDS OF THERMOPLASTICS", *Polymer*, 35:(17), 3631-3637 (1994).

Kolarik, J., "*Prediction of the gas permeability of heterogeneous polymer blends*", *Polymer Engineering and Science*, 40:(1), 127 (2000).

Kolarik, J., "*Prediction of the Yield Strength of Polymer Blends*", *Polymer Networks & Blends*, 5:(2), 87 (1995).

Kolarik, J., "Simultaneous prediction of the modulus and yield strength of binary polymer blends", *Polymer Engineering and Science*, 36:(20), 2518-2524 (1996).

Kolarik, J., "Simultaneous prediction of the modulus and yield strength of binary polymer blends", *Polymer Engineering and Science*, 36:(20), 2518 (1996).

Kolarik, J., Fambri, L., Pegoretti, A., Penati, A. and Goberti, P., "*Prediction of the creep of heterogeneous polymer blends: Rubber-toughened polypropylene/poly(styrene-co-acrylonitrile)*", *Polymer Engineering and Science*, 42:(1), 161-169 (2002).

Kosfeld, R. and Hess, M., "*PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SILICONE RUBBERS*", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 36:(9), 750-754 (1983).

Kumar, G., Ramani, K. and Xu, C. C., "Development and characterization of an all-olefin thermoplastic sandwich composite system", *Polymer Composites*, 23:(4), 647-657 (2002).

Kuno, K. U. and Stellbrink, "Micromechanism of composites: composite properties of fibre and matrix constituents", Ed. Hanser, (1996).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Kurt, M., Kamber, O. S., Kaynak, Y., Atakok, G. and Girit, O., "Experimental investigation of plastic injection molding: Assessment of the effects of cavity pressure and mold temperature on the quality of the final products", *Materials & Design*, 30:(8), 3217-3224 (2009).

Lawandy, S. N. and Hepburn, C., "INJECTION-MOLDING TEMPERATURE EFFECTS ON THE FATIGUE FAILURE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE", *Elastomerics*, 112:(6), 45-49 (1980).

Lawandy, S. N. and Hepburn, C., "MOLD TEMPERATURE EFFECTS ON THE FATIGUE FAILURE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE", *Elastomerics*, 112:(8), 24-26 (1980).

Lawandy, S. N. and Hepburn, C., "USING STRAIN DEFORMATION TO DETERMINE OPTIMUM INJECTION AND MOLDING TEMPERATURES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS", *Elastomerics*, 112:(10), 43-& (1980).

Lefebvre, G., "CHARACTERIZATION OF THE THERMAL INERTIA OF BUILDINGS BY MODAL-ANALYSIS", *Revue Generale De Thermique*, 28:(332-33), 501-512 (1989).

Li, Y. T., Li, L. F., Zhang, Y., Zhao, S. F., Xie, L. D. and Yao, S. D., "*Improving the Aging Resistance of Styrene-Butadiene-Styrene Tri-Block Copolymer and Application in Polymer-Modified Asphalt*", *Journal of Applied Polymer Science*, 116:(2), 754-761 (2010).

Liu, P. B., Qiu, J., Fan, P., Zou, H. W. and Xu, W., "*Structure and properties of styrenic thermoplastic elastomer functionalised through ozone treatment*", *Plastics Rubber and Composites*, 37:(8), 341-345 (2008).

Lo, L. Y., Thornton, W. L. and Soc Plast Engineers, I. N. C., "*Thermoplastic vulcanizates (TPV) for soft touch applications*", 42:(3347-3352 (1996).

Luengo, C., Allen, N. S., Edge, M., Wilkinson, A., Parellada, M. D., Barrio, J. A. and Santa, V. R., "*Photo-oxidative degradation mechanisms in styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) triblock copolymer*", *Polymer Degradation and Stability*, 91:(4), 947-956 (2006).

Lukasheva, N. V., Volokhina, A. V. and Papkov, S. P., "*PHASE-TRANSFORMATIONS AND VISCOUS PROPERTIES OF AROMATIC COPOLYAMIDE SOLUTIONS*", *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B*, 20:(2), 151-154 (1978).

Macosko, C. W., "*Rheology: principles, measurements and applications*", John Wiley & Sons (1994).

Mapleston, P., "*New grades and processes expand TPE capabilities*", *Modern Plastics*, 73:(5), 64-& (1996).

MarciakKozłowska, J. and Kozłowski, M., "*The thermal inertia of materials heated with a laser pulse faster than relaxation time*", *International Journal of Thermophysics*, 17:(5), 1099-1111 (1996).

Marín, M. L., López, J., Vilaplana, J. and Jiménez, A., "*Study of the influence of heating rate in degradation parameters of common polymers*", *Recent Research Developments in Macromolecules Research*, 3:(159-170 (1998).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

- Maspoch, M. L., Santana, O. O., Grando, J., Ferrer, D. and Martinez, A. B., "*The essential work of fracture of a thermoplastic elastomer*", Polymer Bulletin, 39:(2), 249-255 (1997).
- Mathew, I., George, K. E. and Francis, D. J., "*VISCOUS AND ELASTIC BEHAVIOR OF SEBS TRIBLOCK COPOLYMER*", Angewandte Makromolekulare Chemie, 217:(51-59 (1994).
- Mathot, V., "*Calorimetry and thermal analysis of polymers*", Ed. Hanser, (1994).
- Matuana, L. M., Woodhams, R. T., Balatinecz, J. J. and Park, C. B., "*Influence of interfacial interactions on the properties of PVC cellulosic fiber composites*", Polymer Composites, 19:(4), 446-455 (1998).
- Matzen, D. and Straube, E., "*MECHANICAL-PROPERTIES OF SBR-NETWORKS .1. DETERMINATION OF CROSS-LINK DENSITIES BY STRESS-STRAIN-MEASUREMENTS*", Colloid and Polymer Science, 270:(1), 1-8 (1992).
- Merendino, J., Sertl, G. and Skondia, V., "*USE OF BIOCOMPATIBLE ORTHOPEDIC POLYMER FOR FRACTURE TREATMENT AND RECONSTRUCTIVE ORTHOPEDIC PROCEDURES*", Journal of International Medical Research, 12:(6), 351-355 (1984).
- Mergler, R. and Wendorff, J. H., "*STUDIES ON THE FAILURE OF SBS ELASTOMERS UNDER OZONE ATTACK*", Colloid and Polymer Science, 259:(9), 894-902 (1981).
- Microtek Laboratories, I., "*Phase Change Materials*", Microtek Laboratories, Inc., (2010).
- Miller, B., "*Directly paintable TPO looks good in tests*", Plastics World, 54:(2), 15-15 (1996).
- Miravete, A., "*Materiales Compuestos*", Vol.1:(2000).
- Nakamura, T. and Yoshino, M., "*CROSS-LINKING PROCESS OF SILICONE-RUBBER AT INJECTION-MOLDING*", Kobunshi Ronbunshu, 48:(11), 699-702 (1991).
- Nakason, C., Jamjinno, S., Kaesaman, A. and Kiatkalmjornwong, S., "*Thermoplastic elastomer based on high-density polyethylene/natural rubber blends: rheological, thermal, and morphological properties*", Polymers for Advanced Technologies, 19:(2), 85-98 (2008).
- Nardo, N. R., "*END USE APPLICATIONS FOR THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS*", Journal of Elastomers and Plastics, 19:(1), 59-76 (1987).
- Ni, S. J., Wang, K. K. and Soc Plast, E., "*AN ANALYTICAL AND EXPERIMENTAL-STUDY OF WARPAGE AND SHRINKAGE OF AN INJECTION-MOLDED PART*", 39:(1612-1617 (1993).
- Nicaud, J., "*THERMOPLASTIC ELASTOMERS (TPE) - STRUCTURE, PROPERTIES, PROCESSING, APPLICATIONS - BIBLIOGRAPHIC SYNTHESIS .1*", Revue De L Institut Francais Du Petrole, 44:(2), 245-261 (1989).
- Nicaud, J., "*THERMOPLASTIC ELASTOMERS (TPE) - STRUCTURE, PROPERTIES, PROCESSING, APPLICATIONS - BIBLIOGRAPHIC SYNTHESIS .2*", Revue De L Institut Francais Du Petrole, 44:(3), 355-370 (1989).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Niessner, N., Bender, D., Skupin, G. and Wagenknecht, A., "*SBS BLOCK-COPOLYMERS - STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS*", *Kunststoffe-Plast Europe*, 85:(1), 86-88 (1995).

Niessner, N., Knoll, K., Skupin, G., Naegele, P. and Beumelburg, C., "*SBS copolymers for film extrusion*", *Kunststoffe-Plast Europe*, 87:(1), A66-& (1997).

NTP, N. N. t. d. P.-I. N. d. S. e. H. e. e. T.-. "NTP nº 74. Confort térmico. Método Fanger para su evaluación. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo", (1983).

NTP, N. N. t. d. P.-I. N. d. S. e. H. e. e. T.-. "NTP nº 501. Ambiente térmico e inconfort térmico local", (1998).

NTP, N. N. t. d. P.-I. N. d. S. e. H. e. e. T.-. "NTP nº 779: Bienestar térmico: criterios de diseño para ambientes térmicos confortables", (2008).

Ouyang, C., Wang, S. F., Zhang, Y. and Zhang, Y. X., "Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants", *Polymer Degradation and Stability*, 91:(4), 795-804 (2006).

Park, K., Kim, B. and Yao, D. G., "Numerical simulation for injection molding with a rapidly heated mold, Part I: Flow simulation for thin wall parts", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45:(8), 897-902 (2006).

Paul, D. R. and Barlow, J. W., "*POLYMER BLENDS (OR ALLOYS)*", *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C18:(1), 109-168 (1980).

Peinado, C., Corrales, T., Catalina, F., Pedron, S., Quiteria, V. R. S., Parellada, M. D., Barrio, J. A., Olmos, D. and Gonzalez-Benito, J., "*Effects of ozone in surface modification and thermal stability of SEBS block copolymers*", *Polymer Degradation and Stability*, 95:(6), 975-986 (2010).

Pérez, Á. d. P., "*Situación y Futuro de los PCM (Phase Change Material)*", Centro de Desarrollo Tecnológico - Fundación LEIA, (2010).

Polacco, G., Muscente, A., Biondi, D. and Santini, S., "*Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts*", *European Polymer Journal*, 42:(5), 1113-1121 (2006).

Potente, H., Schulte, H. and Effen, N., "*SIMULATION OF INJECTION-MOLDING AND COMPARISON WITH EXPERIMENTAL VALUES*", *International Polymer Processing*, 8:(3), 224-235 (1993).

Potsch, G. a. M., W., "*INJECTION MOLDING: AN INTRODUCTION*", Hanser, Munich., (1995).

Prolongo, M. G., Salom, C. and Masegosa, R. M., "Glass transitions and interactions in polymer blends containing poly(4-hydroxystyrene) brominated", *Polymer*, 43:(1), 93-102 (2002).

PROTEOR, H. T.-. "*Proteor Handbook*", 72 (2010).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Quintanilla, J., "Microstructure and properties of random heterogeneous materials: A review of theoretical results", *Polymer Engineering and Science*, 39:(3), 559-585 (1999).

Rao, N. S., "Design formulas for plastics engineering", Ed. Hanser, (1991).

Reig, M. J., Segui, V. J., Zamanillo, J. D., "*Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process*", *Journal of Polymer Engineering*, 25:(5), 435-457 (2005).

Reincke, K., Grellmann, W., Lach, R. and Heinrich, G., "*Toughness optimization of SBR elastomers - Use of fracture mechanics methods for characterization*", *Macromolecular Materials and Engineering*, 288:(2), 181-189 (2003).

Robeson, L. M., "*APPLICATIONS OF POLYMER BLENDS - EMPHASIS ON RECENT ADVANCES*", *Polymer Engineering and Science*, 24:(8), 587-597 (1984).

Roucoul, J. M., Douzane, O. and Langlet, T., "*SIMPLIFIED CHARACTERIZATION OF THE BUILDING MONOZONE THERMAL INERTIA*", *Revue Generale De Thermique*, 33:(390-91), 406-413 (1994).

Sahimi, M., "*Applications of percolation theory*", Ed. Taylor & Francis, (1994).

Sanchez-Adsuar, M. S., Papon, E. and Villenave, J. J., "*Influence of the synthesis conditions on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers*", *Journal of Applied Polymer Science*, 76:(10), 1590-1595 (2000).

Sanchez-Adsuar, M. S., Papon, E. and Villenave, J. J., "*Rheological characterization of thermoplastic polyurethane elastomers*", *Polymer International*, 49:(6), 591-598 (2000).

Santoni, A., Guo, M. C., Heuzey, M. C. and Carreau, P. J., "*Surface defects of TPO injected foam parts for automotive applications*", *International Polymer Processing*, 22:(2), 204-212 (2007).

Sarkhel, G., Aswini, B. and Banerjee, A., "*High-Density Polyethylene-Ethylene Propylene Rubber-Based Thermoplastic Elastomer: A Mechanical Modeling, Thermal and Rheological Study*", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49:(10), 1049-1054 (2010).

Schaaf, S. and Luthi, H., "*COPOLYAMIDE THERMOPLASTIC ADHESIVES FOR SPECIAL TEXTILE FIXATION*", *Textilveredlung*, 11:(8), 348-351 (1976).

Schmittfournier, J. A., Sertl, G. O. and Skondia, V., "*THE USE OF A BIOCOMPATIBLE ORTHOPEDIC POLYMER IN THE TREATMENT OF LOOSE TOTAL HIP PROSTHESES*", *Journal of International Medical Research*, 17:(3), 254-261 (1989).

Seo, Y., Kim, H. J., Kim, Y. J. and Rhee, H. W., "*Effect of a compatibilizer on the structural development of a thermotropic liquid crystalline polymer/polystyrene blend*", *Polymer Engineering and Science*, 42:(5), 951-960 (2002).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Sertl, G. O., "*BIOCOMPATIBLE ORTHOPEDIC POLYMER*", *Biomaterials*, 12:(6), 614-615 (1991).

Setoh, G., Tan, F. L. and Fok, S. C., "*Experimental studies on the use of a phase change material for cooling mobile phones*", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 37:(9), 1403-1410 (2010).

Shah, A. C. and Poledna, D. J., "*Review of PVC dispersion and blending resin products*", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 9:(3), 146-154 (2003).

Shen, M. and Kaelble, D. H., "*ON VISCOELASTIC BEHAVIOR OF A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE (S-B-S) BLOCK COPOLYMER*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 8:(3), 149-& (1970).

Shen, S. F., "*SIMULATION OF POLYMERIC FLOWS IN THE INJECTION-MOLDING PROCESS*", *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 4:(2), 171-183 (1984).

Smock, D., "New formulations, process technology propel silicone molding", *Modern Plastics*, 75:(4), 64-65 (1998).

Stephenson, M. J. and Dargush, G. F., "Development of a curvilinear viscoelastic constitutive relationship for time dependent materials. Part A: Theoretical discussion", *Polymer Engineering and Science*, 42:(3), 519 (2002).

Stephenson, M. J. and Dargush, G. F., "Development of a curvilinear viscoelastic constitutive relationship for time dependent materials. Part B: Example problems", *Polymer Engineering and Science*, 42:(3), 529 (2002).

Stevenson, J. F., "*SIMPLIFIED METHOD FOR ANALYZING MOLD FILLING DYNAMICS .1. THEORY*", *Polymer Engineering and Science*, 18:(7), 577-582 (1978).

Strebel, J. J., Mirabella, F., Blythe, C. and Pham, T., "*Injection molded automotive TPO - A multilayer composite structure of varied orientations*", *Polymer Engineering and Science*, 44:(8), 1588-1593 (2004).

Sugimoto, M., Sakai, K., Aoki, Y., Taniguchi, T., Koyama, K. and Ueda, T., "*Rheology and Morphology Change with Temperature of SEBS/Hydrocarbon Oil Blends*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 47:(10), 955-965 (2009).

Szymczyk, A. and Roslaniec, Z., "Degradation and stabilization of thermoplastic ether-ester elastomers (TPE-E)", *Polimery*, 51:(9), 627-642 (2006).

Termeulen, B. H., "*INDUSTRIAL TPU APPLICATIONS IN EUROPE*", *Journal of Coated Fabrics*, 12:(3), 148-159 (1983).

Thavamani, P. and Bhowmick, A. K., "*WEAR OF NATURAL-RUBBER AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER VULCANIZATES AT ELEVATED-TEMPERATURES*", *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 20:(4), 239-247 (1993).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

- Titomanlio, G., Speranza, V. and Brucato, V., "*ON THE SIMULATION OF THERMOPLASTIC INJECTION-MOLDING PROCESS*", International Polymer Processing, 10:(1), 55-61 (1995).
- Tjong, S. C., Xu, S. A., Li, R. K. Y. and Mai, Y. W., "Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites", Composites Science and Technology, 62:(6), 831-840 (2002).
- Tsai, Y., Wu, J. H., Li, C. H., Wu, Y. T. and Leu, M. T., "Optical Transparency, Thermal Resistance, Intermolecular Interaction, and Mechanical Properties of Poly(styrene-butadiene-styrene) Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers", Journal of Applied Polymer Science, 116:(1), 172-178 (2010).
- UE, C. E.-. "*Directiva 2011/8/UE*", 9 (2011).
- UNE-EN-ISO-527-3, A., "UNE-EN ISO 527-3 Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas.", AENOR, (1996).
- Vennemann, N., Leifheit, S. and Schulz, P., "*TPE test for automotive engineering - Comparison of TPE with elastomers*", Kunststoffe-Plast Europe, 90:(8), A116-+ (2000).
- Vielsack, F. and Molter, W., "*An alternative? Keyboards made of TPE can replace silicone*", Kunststoffe-Plast Europe, 92:(8), 74-+ (2002).
- Wang, C. and Chang, C. I., "Fracture energies of styrene-butadiene-styrene block copolymers .1. Effects of rate, temperature, and casting solvent", Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 35:(13), 2003-2015 (1997).
- Wang, C. and Chang, C. I., "*Fracture energies of styrene-butadiene-styrene block copolymers .2. Strength at high temperatures*", Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 35:(13), 2017-2027 (1997).
- Wang, J. A., Xie, P. C., Yang, W. M. and Ding, Y. M., "Online Pressure-Volume-Temperature Measurements of Polypropylene Using a Testing Mold to Simulate the Injection-Molding Process", Journal of Applied Polymer Science, 118:(1), 200-208 (2010).
- Wang, V. W., Hieber, C. A. and Wang, K. K., "*DYNAMIC SIMULATION AND GRAPHICS FOR THE INJECTION-MOLDING OF 3-DIMENSIONAL THIN PARTS*", Journal of Polymer Engineering, 7:(1), 21-45 (1986).
- Wang, V. W. and Soc Plast, E., "*SIMULATION OF INJECTION-MOLDING PROCESS*", O1-O13 (1988).
- Weber, T., Oliveira, M. G., Zeni, M., Crespo, J. S. and Nunes, R. C. R., "*Processability of revulcanizable SBR compositions*", Polymer Bulletin, 61:(2), 217-224 (2008).
- Werner, T. and Fehlings, M., "*Thermoplastic Elastomers (TPE)*", Kunststoffe-Plast Europe, 92:(10), 106-+ (2002).

## **ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Wilkinson, A., Clemens, M. L. and Harding, V. M., "The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends", *Polymer*, 45:(15), 5239-5249 (2004).

Williams, G. and Lord, H. A., "MOLD-FILLING STUDIES FOR INJECTION MOLDING OF THERMOPLASTIC MATERIALS .1. FLOW OF PLASTIC MATERIALS IN HOT-WALLED AND COLD-WALLED CIRCULAR CHANNELS", *Polymer Engineering and Science*, 15:(8), 553-568 (1975).

Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D., "Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids", *Physical Review*, 98:(5), 1 (1995).

Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D., "TEMPERATURE DEPENDENCE OF RELAXATION MECHANISMS IN AMORPHOUS POLYMERS AND OTHER GLASS-FORMING LIQUIDS", *Physical Review*, 98:(5), 1549-1549 (1955).

Wlochowi.A and Jeziorny, A., "*EVALUATION OF CRYSTALLINITY OF COPOLYAMIDE FIBERS*", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 11:(11), 2719-2725 (1973).

Wolf, H. J., "PC PROGRAMS FOR THE MOLD FILLING SIMULATION IN INJECTION-MOLDING - TESTING APPLICATIONS IN THE CASE OF MOLDFLOW", *Kunststoffe-Plast Europe*, 84:(4), 399-402 (1994).

Wong, S., Lee, J. W. S., Naguib, H. E. and Park, C. B., "*Effect of processing parameters on the mechanical properties of injection molded thermoplastic polyolefin (TPO) cellular foams*", *Macromolecular Materials and Engineering*, 293:(7), 605-613 (2008).

Wright, T., Jones, A. S. and Harwood, H. J., "*Enhancement of the high-temperature properties of an SEBS thermoplastic elastomer by chemical modification*", *Journal of Applied Polymer Science*, 86:(5), 1203-1210 (2002).

Wu, P. C., Huang, C. F. and Gogos, C. G., "*SIMULATION OF MOLD-FILLING PROCESS*", *Polymer Engineering and Science*, 14:(3), 223-230 (1974).

Wuttig, M. and Steimer, C., "*Phase change materials: From material science to novel storage devices*", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 87:(3), 411-417 (2007).

Yamaoka, I. and Kimura, M., "EFFECTS OF MORPHOLOGY ON MECHANICAL-PROPERTIES OF A SBS TRIBLOCK COPOLYMER", *Polymer*, 34:(21), 4399-4409 (1993).

Zhang, B. Q., Wong, J. S. P., Shi, D., Yam, R. C. M. and Li, R. K. Y., "Investigation on the Mechanical Performances of Ternary Nylon 6/SEBS Elastomer/Nano-SiO<sub>2</sub> Hybrid Composites with Controlled Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, 115:(1), 469-479 (2010).

Zhang, X. X., Wang, X. C., Zhang, H., Niu, J. J. and Yin, R. B., "*Effect of phase change material content on properties of heat-storage and thermo-regulated fibres nonwoven*", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 28:(3), 265-269 (2003).

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Zhang, Y. W. and Faghri, A., "*ANALYSIS OF FORCED-CONVECTION HEAT-TRANSFER IN MICROENCAPSULATED PHASE-CHANGE MATERIAL SUSPENSIONS*", Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 9:(4), 727-732 (1995).

Zhou, H. M. and Li, D. Q., "*Computer filling simulation of injection molding based on 3D surface model*", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 41:(1), 91-102 (2002).

Zimehl, J., "*IDENTIFYING THERMOPLASTIC ELASTOMER MATERIALS*", Kunststoffe-Plast Europe, 85:(11), 1944-1945 (1995).

Zulfiqar, S., Ahmad, Z., Ishaq, M., Saeed, S. and Sarwar, M. I., "*Thermal and mechanical properties of SEBS-g-MA based inorganic composite materials*", Journal of Materials Science, 42:(1), 93-100 (2007).

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

## **V. APÉNDICES**

## **IV.1. ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla I-1. Comparativa de comportamiento de otros materiales potencialmente sustitutivos de la silicona. ....	18
Tabla I-2. Propiedades características de la silicona HTV. ....	20
Tabla I-3. Características mejorables con la mezcla de materiales poliméricos. ....	45
Tabla I-4. Índice de valoración de la sensación térmica de Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup> .....	54
Tabla I-5. Escala de sensación térmica de Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup> .....	55
Tabla I-6. Clasificación de los PCM .....	59

## **IV.2. ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura I-1. Disposición de artículos de silicona empleados en ortopedia de pie (fuente: Ortogrup). .....	14
Figura I-2. Disposición de artículos de silicona líquida inyectada empleados en puericultura ligera (fuente: Suavinex).....	15
Figura I-3. Estructura monomérica de la silicona.....	16
Figura I-4. Representación esquemática de la flexibilidad de la cadena principal de la silicona. ....	16
Figura I-5. Moléculas poliméricas de caucho al ser estiradas. ....	23
Figura I-6. Representación esquemática del proceso de formación del caucho vulcanizado. ....	24
Figura I-7. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento reversible en elastómeros termoplásticos.....	25
Figura I-8. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlace covalente (elastómeros reticulares). ....	27
Figura I-9. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlaces secundarios (elastómeros termoplásticos). ....	28
Figura I-10. Copolímero en bloque. ....	29
Figura I-11. Representación esquemática de la estructura del poli (estireno-butadieno-estireno), conocido como caucho SBS. ....	29
Figura I-12.. Representación esquemática de familias de elastómeros termoplásticos. ....	30
Figura I-13 . Composición del caucho estireno butadieno.....	36
Figura I-14. Representación esquemática de una cadena de estireno-butadieno-estireno (SBS). ....	37
Figura I-15. Representación esquemática de la estructura reticular de un elastómero termoplástico, con zonas flexibles y puntos de entrecruzamiento reversibles. ....	38
Figura I-16. Consumo aparente de plástico en España (fuente: Centro Español de Plásticos). ....	48
Figura I-17. Número de empresas de fabricación de productos de materias plásticas (fuente: Centro Español de Plásticos). ....	48
Figura 0-18. Representación esquemática de la estructura monomérica del politetrafluoretileno.....	56
Figura I-19. Figura esquemática representativa de un copolímero de bloque. ....	57

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---

Figura I-20. Esquema de funcionamiento de los materiales con cambio de fase (PCM) microencapsulados. .... 61

Figura I-21. Representación esquemáticas de una macrocápsula de materiales con cambio de fase (PCMs)..... 62

Figura 0-22. Esquema de procesos químicos de encapsulación. .... 67

Figura I-23. Esquema de procesos físicos de encapsulación. .... 69

**ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE DE PLÁSTICOS FLEXIBLES Y MEJORA DEL CONFORT  
TÉRMICO EN LOS SECTORES DE ORTOPEDIA DEL PIE Y PUERICULTURA LIGERA.**

---



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

Ingeniería y Tecnología

