

3

Inst. N.º 653 7/10

PATENTE DE INVENCION

f. 3722

6087

429401

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR POLIOLEFINA ESPUMADA.

Solicitante: THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD., entidad japonesa,
residente en No. 6-1, 2-chome, Marunouchi, Chiyoda-
ku, Tokyo, Japon.

Vertical dotted line on the left margin.

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar poliolefina espumable y composiciones espumables, y más particularmente, a un procedimiento para fabricar poliolefina espumable degradada con células uniformes y finas y a composiciones de poliolefina espumable para proporcionar dichos productos espumados. Es un hecho conocido la fabricación de materiales espumados por degradación de la resina termoplástica durante el proceso de expansión o antes del mismo con el fin de mejorar su propiedad viscoelástica adecuada para el mecanismo de expansión. Por ejemplo, tal como se describe en la patente de los Estados Unidos nº 3.098.831, una poliolefina espumada de baja densidad con células finas y uniformes puede producirse en primer lugar por degradación de la poliolefina y a continuación por espumación a temperaturas elevadas. No obstante, cuando se utilizan agente degradante y agente soplante, especialmente disponibles, con el fin de degradar sin descomponer el agente soplante se necesita calentamiento durante mucho tiempo -a presión en la mayoría de los casos- a temperaturas bajas en las que el agente degradante se descompone pero no el agente soplante; pero este procedimiento no puede proporcionar continua y eficazmente productos espumados a bajo coste.

En la patente británica nº 1.126.857 se expone un procedimiento para fabricar espuma de poliolefina degradada calentando una mezcla de una poliolefina, un agente degradante y un agente soplante descomponible a temperatura superior a la temperatura de descomposición de dicho agente degradante por encima de la temperatura de descomposición del agente soplante. Este

procedimiento proporciona una lámina de polietileno alveolar de baja densidad. Pero la lámina tiene grandes células y se encoge en su superficie. El agente soplante no se utiliza con gran eficiencia debido a que parte del gas liberado del agente soplante escapa al exterior y no contribuye al desarrollo de las células por lo que una lámina alveolar gruesa con células finas y uniformes, sin huecos, es difícil de obtener.

Se obtienen productos alveolares con células relativamente finas y uniformes sometiendo la poliolefina que contiene un agente soplante a radiación ionizante para su degradación y calentando el compuesto degradado hasta convertirlo en espuma (publicación de patente japonesa n° 24131/64). Este método sin embargo, se limita a los productos alveolares finos y necesita un desembolso importante en el equipo de irradiación.

Un objeto de la presente invención es pues el de proporcionar un procedimiento para fabricar espumas de poliolefina con una superficie lisa y de buen aspecto, y células uniformes y finas cerradas.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar un procedimiento para fabricar de manera continua y fácil hojas de poliolefina alveolar totalmente libres de huecos, incluso en lámina gruesa.

Otro objeto más de la presente invención es el de proporcionar un procedimiento para fabricar la poliolefina alveolar con bajo coste.

Otro objeto de la presente invención es el de proporcionar una composición de poliolefina espumable adecuada para el procedimiento anteriormente citado y para utilizar con eficacia un agente soplante contenido en la misma.

Según la presente invención se proporciona un procedimiento que comprende los pasos de mezclar una poliolefina con un agente químico degradante, un agente soplante térmicamente descomponible a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición de dicho agente degradante y un agente separador de gas, dando forma a la mezcla, y a continuación calentando la mezcla conformada a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del agente soplante.

La presente invención proporciona un procedimiento que comprende los pasos de añadir un agente degradante y un agente soplante a una poliolefina, añadir posteriormente un agente separador de gas a la misma y mezclarla con ella, y a continuación espumar la mezcla resultante por calentamiento como anteriormente se ha descrito. La razón por la que pueden producirse según la invención tales espumas de poliolefina con excelentes propiedades pueden ser las siguientes:

(1) El radical generador por la descomposición del agente degradante pero no directamente útil para degradar el polietileno es atrapado con el uso de un agente separador de gas.

En ausencia de agente separador de gas los radicales generados por la descomposición del agente degradante o bien extraen átomos de hidrógeno del polímero o se recombinan entre sí produciendo de ese modo compuestos gaseosos de bajo peso molecular.

Estos compuestos de bajo peso molecular se unen entre sí y forman núcleos de células en el polímero. Si los núcleos de células se presentan en el polímero antes de la descomposición

posterior de un agente soplante dispersado en el mismo, los compuestos de gas generados por la descomposición del agente soplante se concentran en los núcleos y crecen formando grandes células y huecos.

La aparición de espumas de poliolefina de propiedades tan excelentes como las que acaban de describirse puede explicarse por el supuesto de que el gas generado por la descomposición de un agente degradante se elimina con el uso de un agente separador de gas y que el agente sopla se descompone en ausencia de células que actúen como núcleos.

El efecto del agente separador de gas se observa así claramente en las pruebas siguientes.

Se obtuvo una lámina de polietileno degradado por degradación, a presión normal y a 200°C, de un material similar a lámina producido añadiendo 1,0 parte en peso de peróxido de dicumilo como agente degradante a 100 partes en peso de polietileno y amasando. Como resultado, en la matriz se formaron numerosas células. Por otra parte, se obtuvo una lámina de polietileno degradado tratando en las mismas condiciones que en la prueba anterior, a excepción de la adición de 0,4 parte en peso de cianurato de triálilo como agente separador de gas al polietileno junto con el agente degradante. El resultado fue que no se formó ninguna célula en absoluto en la matriz.

(2) El agente separador del gas, cuando se utiliza con el agente degradante, acelera en cierta medida la degradación. Esto tiene además el efecto de hacer que las células sea más fina y más lisa la superficie de la espuma obtenida.

(3) Otro efecto favorable del agente separador de gas es que la degradación ocurre uniformemente cuando el agente separador de gas actúa con el agente degradante.

Debido a los efectos mencionados (1), (2) y (3) del agente separador del gas, la degradación se lleva a cabo de manera uniforme y suficiente y posteriormente el agente sopla se

descompone mientras está libre de núcleos de células. Por lo tanto, en caso de que se seleccione la condición adecuada para la producción de lámina alveolar, se obtiene una lámina con células finas en la que cada partícula del agente soplante de aproximadamente 20 micras de tamaño forma cada célula.

En el sistema en el que se utiliza agente separador de gas la temperatura de descomposición del agente degradante no disminuye. El agente separador de gas tiene también la misión de aumentar la velocidad de la degradación, lo que hace que mejore las propiedades viscoelásticas de la resina en la fase relativamente precoz de proceso de espumación. Se deduce, por consiguiente, que en el paso de descomposición del agente soplante se suprime el hundimiento de las paredes de las células por una degradación rápida, produciéndose de este modo una lámina alveolar de hasta una pulgada de grueso absolutamente libre de vacíos y con una elevada eficiencia de utilización del agente soplante.

La presente invención es muy útil industrialmente ya que sirve para fabricar productos alveolares de excelentes propiedades de la forma simplificada anteriormente descrita.

La poliolefina de la presente invención es polietileno de baja densidad, polietileno de media y alta densidad y polipropileno así como un copolímero compuesto fundamentalmente de olefina, como por ejemplo el copolímero de etileno-buteno, el copolímero de etileno-propileno y el copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Los agentes degradantes utilizados en la presente invención son los peróxidos orgánicos tales como el peróxido de dicumilo, el peróxido de di-terc.-butilo, el 1,3-bis(terc-butyl-peroxipropil)-benceno, el 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi) hexano, y el el 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi) hexano-3; un compuesto de acida tal como la 1,9-nonano-bis-sulfón-acida y la 1,7-heptano-bis (sulfonácida); y peróxidos conteniendo silicio

tales como el peróxido de sililo. Entre estos agentes degradantes se seleccionará uno que se descomponga térmicamente a temperatura inferior a la de descomposición del agente soplante que se utilice.

5 La cantidad de agente degradante utilizado depende del tipo de resina y del agente soplante así como de la cantidad del agente soplante; no obstante, se suele utilizar en una cantidad de 0,01 por 3 partes en peso (a menos que se indique de otro modo, todas las partes se dan a continuación en peso)
10 sobre la base de 100 partes de resina.

 El agente soplante utilizado en la presente invención tiene al menos una temperatura de descomposición superior al punto de reblandecimiento de la resina y, además, tiene una
15 temperatura de descomposición superior a la del agente degradante, y se utiliza por lo general en una cantidad de 0,1 a 30 partes sobre la base de 100 partes de resina. El agente soplante, incluye, por ejemplo, la azodicarbonamida, la dinitrosopentametilentetramina, el azodicarboxilato de bario, la hidroazodicarbonamida, la p-toluensulfonil-semicarbacida, la
20 trihidracina-triacina. Es preferible que se utilice un agente soplante que desprenda gas en un volumen de 2 cc por gramo de agente soplante (2 cc/g) o menos en dos minutos después de que
25 comience el calentamiento a 180°C, y más preferentemente que desprenda gas en un volumen de 2 cc/g o menos y 35 cc/g o menos en dos y diez minutos, respectivamente, después que empiece el calentamiento a 180°C.

 El desprendimiento total de gas que se acaba de citar se determina fácilmente por el procedimiento siguiente:

30 Una bureta de gas que permite leer hasta 0,1 mm litro se conecta a un matraz que puede contener un líquido tal como el aceite de silicona o la parafina líquida con una viscosidad de unos 100 centistokes y algo más de 100 ml de dicho

tales como el peróxido de sililo. Entre estos agentes degradantes se seleccionará uno que se descomponga térmicamente a temperatura inferior a la de descomposición del agente soplante que se utilice.

La cantidad de agente degradante utilizado depende del tipo de resina y del agente soplante así como de la cantidad del agente soplante; no obstante, se suele utilizar en una cantidad de 0,01 por 3 partes en peso (a menos que se indique de otro modo, todas las partes se dan a continuación en peso) sobre la base de 100 partes de resina.

El agente soplante utilizado en la presente invención tiene al menos una temperatura de descomposición superior al punto de reblandecimiento de la resina y, además, tiene una temperatura de descomposición superior a la del agente degradante, y se utiliza por lo general en una cantidad de 0,1 a 30 partes sobre la base de 100 partes de resina. El agente soplante, incluye, por ejemplo, la azodicarbonamida, la dinitrosopentametilentetramina, el azodicarboxilato de bario, la hidroazodicarbonamida, la p-toluensulfonil-semicarbacida, la trihidracina-triacina. Es preferible que se utilice un agente soplante que desprenda gas en un volumen de 2 cc por gramo de agente soplante (2 cc/g) o menos en dos minutos después de que comienza el calentamiento a 180°C, y más preferentemente que desprenda gas en un volumen de 2 cc/g o menos y 55 cc/g o menos en dos y diez minutos, respectivamente, después que empiece el calentamiento a 180°C.

El desprendimiento total de gas que se acaba de citar se determina fácilmente por el procedimiento siguiente:

Una bureta de gas que permite leer hasta 0,1 mm litro se conecta a un matraz que puede contener un líquido tal como el aceite de silicona o la parafina líquida con una viscosidad de unos 100 centistokes y algo más de 100 ml de dicho

medio líquido se carga en el matraz y se mantiene a una temperatura de 180°C, introduciéndose en el medio líquido y dispersándose uniformemente en el líquido una cantidad exacta de 1.000 g de agente soplante. La descomposición inicial se efectúa gradualmente cuando el agente soplante se descompone térmicamente y a continuación la descomposición posterior sucede a la primera. La evolución del gas puede leerse con exactitud por la bureta de gas conectada.

En este procedimiento, es conveniente que (a) el agente soplante se seque previamente a 60°C durante 2 o más horas y se pese con toda precisión y (b) la descomposición térmica se efectúe mientras cada partícula del agente soplante se encuentra lo más separada posible entre sí; en consecuencia, se pesan 1.000 g de agente soplante y a continuación se descomponen en 100 ml de líquido con agitación.

La descomposición de un agente soplante puede clasificarse en el paso inicial de descomposición y en el paso de descomposición posterior. El comportamiento de la descomposición puede conocerse por la curva de descomposición en la que la cantidad de gas desprendido a una temperatura dada se traza contra el tiempo. La temperatura de medición puede ser de 170 o de 190°C, pero se prefiere 180°C para el agente soplante utilizado en poliolefina, ya que la medición se realiza con buena precisión en breve plazo. La prueba de desprendimiento de gas puede realizarse como se ha descrito anteriormente.

El citado procedimiento de prueba del agente soplante se denominará posteriormente la "prueba de descomposición térmica".

El agente soplante desprende gas como resultado de la descomposición térmica en la resina. En este caso, si no se ha efectuado una suficiente degradación, se desarrollan grandes células o bien el gas escapa al exterior de la matriz de resina sin obtenerse un buen producto alveolar de baja densidad.

Por consiguiente, cuando la temperatura de descomposición del agente soplante es superior a la del agente degradante, la degradación comienza primero durante el proceso de calentamiento y sigue después la espumación, obteniéndose así un buen producto alveolar de baja densidad.

Un agente soplante es un compuesto orgánico que por consiguiente debe poseer una cierta temperatura inherente de descomposición. No obstante, debido a las impurezas que se presentan o que entran en el proceso de producción del agente o a la diferencia en la capacidad térmica que puede achacarse al tamaño de partículas, la temperatura de descomposición varía de una partícula a otra. En consecuencia, el agente soplante tiene una cierta gama de distribución de la temperatura de descomposición. Por mayor comodidad, la gama de temperatura de descomposición que acaba de mencionarse puede clasificarse en dos porciones: una es como si fuera la descomposición inicial en la que un pequeño porcentaje de partículas se descompone antes de que se descomponga la mayoría de las partículas, y la otra es como si fuera la descomposición posterior que sigue a la primera. Según otro aspecto de la presente invención, pueden obtenerse productos de poliolefina alveolar con excelentes propiedades cuando se utiliza no solo un agente separador de gas junto con un agente degradante, sino también un agente soplante que desprende la menor cantidad posible de gas en la fase inicial de descomposición.

El agente soplante que responde a la citada condición puede seleccionarse por la prueba de descomposición térmica anteriormente mencionada.

En consecuencia, es preferible utilizar el agente soplante que desprende gas en un volumen no superior a 2 cc/g en 2 minutos después de calentamiento a 180°C en la prueba de descomposición térmica. Debido a que la resina queda casi totalmente degradada en 2 minutos después de calentamiento a 180°C y no se pre-

senta casi ninguna célula de núcleo que representa la causa de las células grandes en caso de que el desprendimiento total de gas por gramo de agente soplante sea no superior a 2 cc. Por otra parte, cuando el volumen total de gas desprendido no es superior a 2 cc/g en 2 minutos después de calentamiento a 180°C y no más de 35 cc/g en 10 minutos después de calentamiento a 180°C, pueden obtenerse otros productos alveolares aún mejores. En este caso la descomposición del agente soplante tiene lugar no de manera rápida en ambos pasos de descomposición inicial y posterior, es decir, el agente soplante se supone que muestra un comportamiento lento o moderado en la descomposición en ambos pasos inicial y posterior de descomposición.

Se supone por consiguiente, que no ocurre hundimiento de las paredes de las células debido a la rápida expansión de las mismas. Por lo tanto se obtiene un producto alveolar más conveniente.

En la presente invención, se añade a la poliolefina un agente separador de gas junto con un agente degradante, el cual atrapa el gas descompuesto desprendido por el agente degradante al calentarse, realizando de este modo la degradación sin formar células de núcleo. Este agente separador de gas puede clasificarse en las cinco clases siguientes:

CLASE 1

Ester di- o tri-alilo del ácido cianúrico o del ácido isocianúrico; por ejemplo el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo, etc.

CLASE 2

Ester polialilo del ácido policarboxílico: por ejemplo, trimelitato de trialilo, trimesato de trialilo, piromelitato de trialilo, (benzofenon-tetracarboxilato) de trialilo, oxalato de dialilo, succinato de dialilo, adipato de dialilo, etc.

CLASE 3

Compuestos que tienen dos o más radicales acrililoiloxi o metacrililoiloxi: por ejemplo, el diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de 1,2,3-propantriol, 1,3,5-triacrililoiloxibenceno, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, 1,4-dimetacrililoiloxibenceno, etc.

CLASE 4

10 Polímeros que tienen dobles enlaces en las cadenas laterales: por ejemplo, 1,2-polibutadieno, etc.

CLASE 5

Otros: fosfato de trialilo.

15 Los agentes separadores de gas más favorables son los pertenecientes a las clases 1 y 3. Entre ellos, son especialmente efectivos los siguientes agentes separadores de gas: cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacrilato de trimetilpropano y trimetacrilato de trimetilolpropano. Son sobre todo
20 notablemente efectivos el cianurato de trialilo y el isocianurato de trialilo, y cuando se utilizan se obtiene la degradación más uniforme a la mayor velocidad.

25 El agente separador de gas se utiliza por lo general en una cantidad de 0,01 a 2 partes sobre la base de 100 partes de resina, aunque la cantidad depende más o menos del tipo de resina del agente degradante y de la cantidad del mismo que se utiliza y del agente soplante utilizado así como de las condiciones de calentamiento. El papel principal del agente separador de gas es el de atrapar el gas desprendido por el agente degradante.
30 En consecuencia, cuando se utiliza en gran cantidad, su efecto

de promoción de la degradación como función secundaria se hace excesivo y la resina queda notablemente desnaturalizada, impidiendo una espumación suficiente. Por esta razón, el agente separador de gas debe utilizarse en la menor cantidad posible, por ejemplo de 0,01 a 2 partes, preferentemente de 0,01 a 1 parte y más preferentemente todavía de 0,01 a 0,5 partes.

Para la producción de espumas a partir de polietileno de baja densidad, es preferible añadir de 0,02 a 0,8 parte de peróxido orgánico como agente degradante y 0,3 a 0,8 parte de agente separador de gas por 100 partes del polietileno.

En la presente invención, la resina, el agente degradante, el agente separador de gas y el agente soplante se amasan antes de la espumación térmica. El amasado se realiza generalmente en una mezcladora Henschel, un rodillo mezclador, una mezcladora Banbury, un extrusor, etc. Debe llevarse cuidado de no descomponer en este caso ni el agente degradante ni el soplante.

La composición de resina de la presente invención se conforma en chapas, láminas, partículas, etc., con un extrusor, prensa, rodillo de calandria, etc. Es importante evitar la descomposición del agente degradante y del agente soplante en este proceso, como ocurre en el proceso de amasado.

En los procesos de espumado, el calentamiento se suele realizar en una fase elevando la temperatura de tal modo que descomponga el agente degradante y el agente soplante. No obstante, puede adoptarse un proceso de calentamiento en dos pasos de manera que primero se descomponga el agente degradante y posteriormente se descomponga el agente soplante elevando aún más la temperatura. La descomposición de los agentes degradante y soplante puede efectuarse mientras se calienta a elevada presión y a continuación realizarse la expansión reduciendo su presión. Las partículas espumables conformadas previamente pueden espumarse en un molde metálico para formar productos alveolares.

El material espumable en forma de lámina puede convertirse en lámina alveolar de manera continua por calentamiento del mismo en un transportador de red de malla metálica en un horno de aire caliente. En este proceso, se produce una lámina alveolar de hasta 25 mm de espesor con superficie muy suave y con células finas y uniformes casi isotrópicamente expandidas cuando se utiliza agente separador de gas, mientras que el espesor de la lámina se limita a 15 mm cuando no se utiliza este agente separador de gas. Cuando el material espumable en forma de lámina se espuma según el proceso convencional sin agente separador de gas, a menos que se emplee el procedimiento de calentamiento de superficie (patente de los Estados Unidos n° 3.651.183) para calentar intensamente la superficie antes del espumado, la superficie de la lámina se pega al transportador de tela metálica durante el espumado, de manera que no puede obtenerse la lámina alveolar con superficies lisas.

Según la presente invención, no obstante, no se presenta este problema, fundamentalmente porque la degradación ocurre anteriormente y con gran rapidez antes del espumado. Si el agente sopiante se descompone en gran cantidad antes o durante la degradación, se acelera la posibilidad de esta adhesión al transportador de tela metálica por el efecto de expansión de la lámina espumante.

Por lo tanto la prevención de la adhesión a la tela metálica se consigue con mayor eficacia con el uso del agente sopiante que responde a la condición de descomposición anteriormente citada definida por la prueba de descomposición térmica.

Otra razón por la que la lámina alveolar no se pega a la tela metálica en el procedimiento de la presente invención es la siguiente:

Una vez terminada la degradación, la composición de la lámina tiene una temperatura de fusión más elevada y disminuye notablemente su fluencia. Por lo tanto, la lámina degradada de este modo no se pega a la tela metálica. Aun cuando la lámina espumable se pegue ligeramente a la tela metálica antes del espumado, la lámina espumante puede separarse de la tela metálica debido al fenómeno de expansión de la misma lámina. Cuando se calienta la lámina sobre una tela metálica o un tamiz, ocurre pasajeramente un gran número de expansiones locales en todos los lugares de la lámina espumante teniendo lugar una después de otra durante la expansión hasta que finalmente ha terminado la expansión uniforme en toda la lámina. La lámina sube en forma ondulada debido a las expansiones locales durante el proceso de expansión y la lámina alveolar se separa fácilmente de la tela metálica debido a esta función de elevación. Una vez terminada la expansión, la lámina de poliolefina alveolar producida de este modo es similar a su forma original, recta en las líneas de los bordes y rectangular en sección transversal, no exigiendo por lo tanto recorte de los bordes.

Quando se pone en práctica la presente invención, pueden mezclarse y utilizarse otras resinas termostáticas, cauchos naturales o sintéticos, compatibles con la poliolefina.

Si es necesario, pueden añadirse a la poliolefina las siguientes sustancias: cargas tales como fibra de vidrio, amianto, carbonato cálcico, yeso, sílice, negro humo, óxido de titanio; pigmentos; pirorretardantes tales como trióxido de antimonio y parafina clorada.

EJEMPLO 1

Varias clases y cantidades de agente separador de gas, agente degradante y agente soplante enumerados en la tabla 1 se mezclaron con resina, amasándose la mezcla resultante en un rodillo de mezcla y disponiéndose en láminas de 3 mm de espesor con una

prensa sin descomponer el agente degradante ni el agente soplan-
te. La resina utilizada fue un polietileno de baja densidad con
un IF (índice de fusión) de 1,0. El agente soplante desprendió
gas en un volumen de 0,0 cc/g y 4,0 cc/g en 2 y 10 minutos, res-
pectivamente, después de comenzar el calentamiento a 180°C en
la prueba de descomposición térmica. Estas láminas de la compo-
sición se espumaron calentándolas a 220°C en termostato de aire
y se obtuvieron láminas espumadas, con las características que
se muestran en la tabla 1. Se observará que el tamaño de las
células de las láminas espumadas fue mucho menor que el de las
láminas espumadas de la composición convencional (n° 8: muestra
de control 1).

5

10

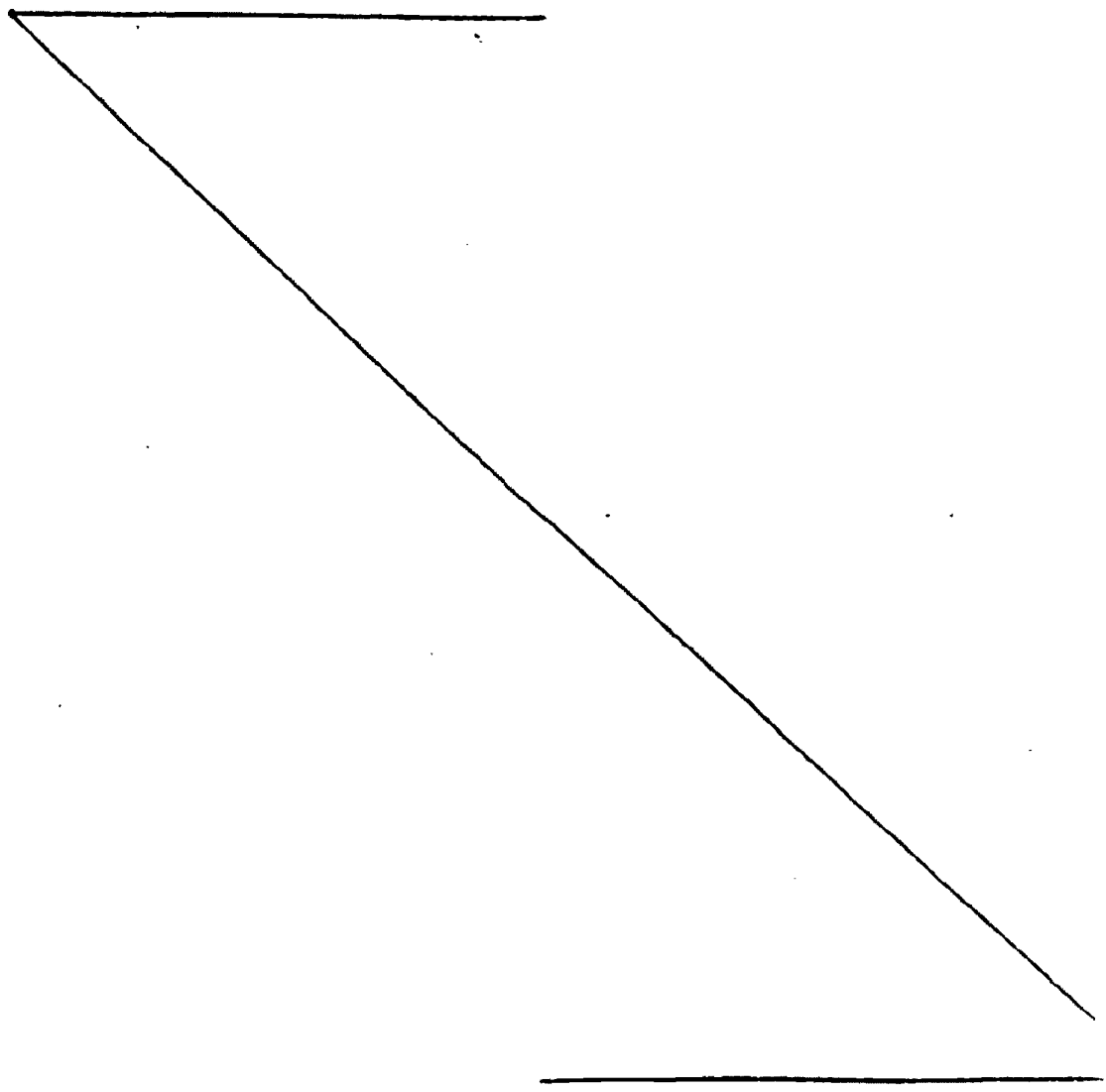


TABLA 1

N°	Agente soplante	Agente degradante	Agente separador de gas	Densidad de la espuma (g/cm ³)	Tamaño de la célula (mm)
1	ADCA (1) 10 pcr (3)	DCP (2) 0,6 pcr	Cianurato de trialilo 0,4 pcr	0,052	0,22
2	ADCA 10 pcr	DCP 0,7 pcr	Isocianurato de trialilo 0,4 pcr	0,048	0,52
3	ADCA 10 pcr	DCP 0,6 pcr	trimetacrilato de trimetilolpropano	0,053	0,25
4	ADCA 10 pcr	1,3-bis(t-butil-peróxi-isopropil) benceno 0,4 pcr	Idem 0,3 pcr	0,054	0,50
5	ADCA 10 pcr	DCP 0,7 pcr	1,2-polibutadieno (P.M(4)=3.000) 1,0 pcr	0,049	0,57
6	ADCA 10 pcr	DCP 0,5 pcr	Trimelitato de trialilo 0,5 pcr	0,050	0,57
7	Dinitrosopentametiln-tetramina 10 pcr	DCP 0,6 pcr	Cianurato de trialilo 0,3 pcr	0,055	0,35
8 (control 1)	ADCA 10 pcr	DCP 0,7 pcr	-----	0,058	0,55

Nota (1) ADCA: Azodicarbonamida

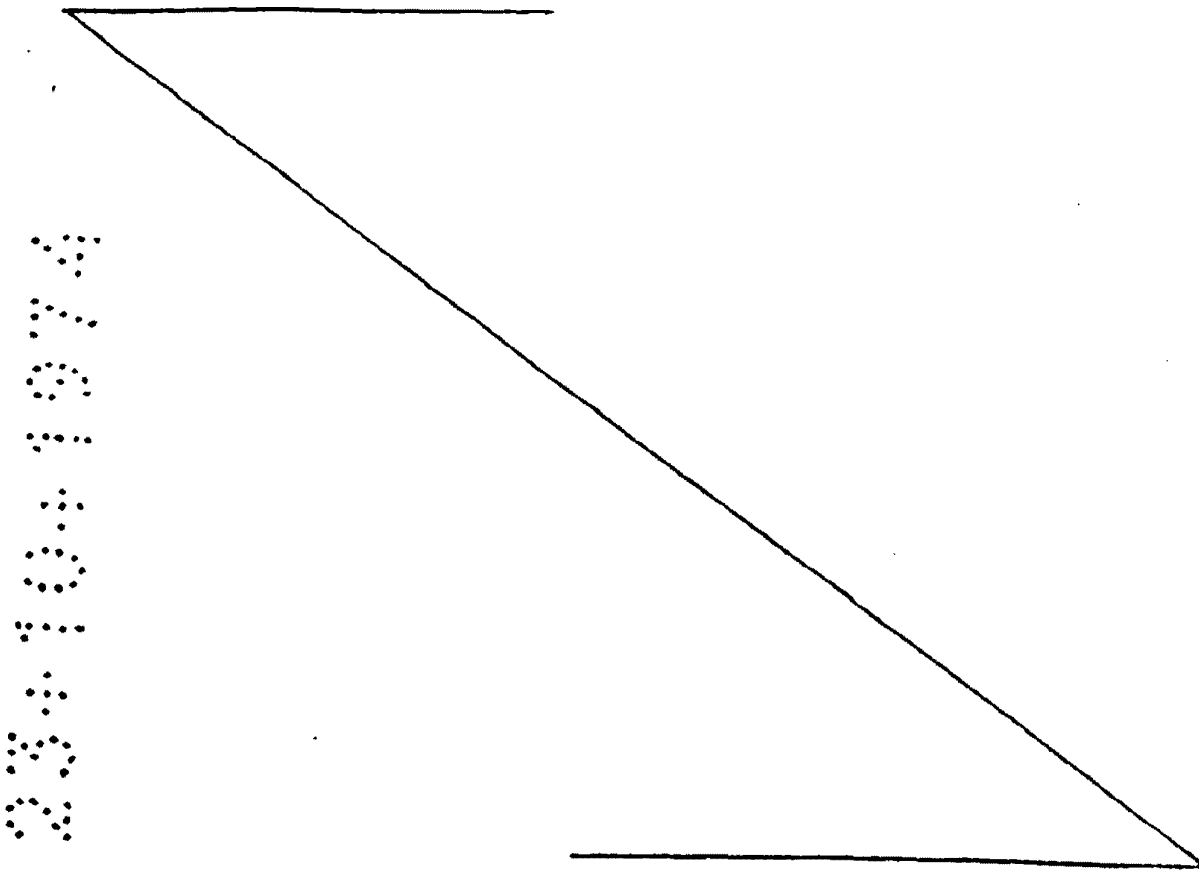
(2) DCP: Peróxido de dicumilo

(3) Pcr: Partes por cien partes de resina

(4) P.M.: Peso molecular

EJEMPLO 2

El agente separador de gas, el agente degradante y el agente
soplante enumerados en la tabla 2 se mezclaron con una resina, y
la mezcla resultante se amasó en un rodillo de mezcla sin descom-
poner ni el agente degradante ni el agente soplante, y a continua-
ción se formaron láminas de 2 mm de espesor en una prensa. La re-
sina utilizada fue un polietileno de elevada densidad con un IF
de 6,0. El agente soplante desprendió gas en un volumen de 0,0
cc/g y 6,0 cc/g en 2 y 10 minutos, respectivamente, después de
comenzar el calentamiento a 180°C. Las citadas láminas de la com-
posición se espumaron a 235°C en un termostato de aire y se ob-
tuvieron las láminas espumadas, con las características que apa-
recen en la tabla 2. Estas láminas espumadas mostraron buenas
calidades en cuanto a densidad y tamaño de las células en com-
paración con las láminas espumadas de la composición convencional
(N°3: muestra de control 2).



Nº	Agente soplante	Agente degradante	Agente separador de gas	Densidad de la espuma (g/cm ³)	Tamaño de la célula (mm)
1	ADCA (1) 10 pcr (2)	2,5-dimetil- 2,5-di(t- butil-peroxi) -hexine-3 2,0 pcr	Trimetacrilato de trimetilol- propano 0,8 pcr	0,062	0,48
2	p-toluen- sulfonil semicarbocida 12 pcr	Idem. 3,0 pcr	Isocianurato de trialilo 0,9 pcr	0,075	0,40
3 (control 2)	ADCA 10 pcr	Idem 3,0 pcr	-----	0,098	0,72

Notas: (1) ADCA: Azodicarbonamida

(2) Pcr: Partes por cien partes de resina

EJEMPLO 3

5 El agente separador de gas, el agente degradante y el agente soplante enumerados en la tabla 3 se mezclaron con la resina que se muestra en la tabla 3 amasándose la mezcla resultante en un rodillo de mezcla y formándose en una lámina de 3 mm de espesor con una prensa. El agente soplante desprendió gas en un volumen de 0,8 cc/g y 20 cc/g en 2 y 10 minutos, respectivamente, después de comenzar el calentamiento a 180°C.

10

TABLA 3

N°	Resina	Agente soplante	Agente degradante	Agente separador de gas	Densidad de la espuma (g/cm ³)	Tamaño de la célula (mm)
1	Copolímero de etileno/acetato de vinilo conteniendo un 20% de acetato de vinilo	ADCA (1) 10 pcr (3)	DCP (2) 0,8 pcr	Cianurato de trialilo 0,4 pcr	0,050	0,36
2 (control de etileno/ 3)	Copolímero de etileno/acetato de vinilo conteniendo un 20% de acetato de vinilo	ADCA 10 pcr	DCP 0,8 pcr	-----	0,075	0,80

- Notas: (1) ADCA: Azodicarbonamida
 (2) DCP: Peróxido de dicumilo
 (3) Pcr: Partes por cien partes de resina

5 Esta lámina de la composición se espumó a 220°C en un termos-tato de aire y se obtuvo la lámina espumada, con las característi-cas que se muestran en la tabla 3. Se observará que la lámina es-pumada era buena tanto en densidad como en tamaño de células en comparación con la lámina espumada obtenida con el procedimiento
 10 convencional (N° 2: muestra de control 3).

EJEMPLO 4

Con 100 partes de un polietileno de baja densidad con un IF de 2,0 se mezclaron 10 partes de azodicarbonamida como agente soplante que desprendía gas en un volumen de 0,0 cc/g y 8,0 cc/g en 2 y 10 minutos, respectivamente, después de comenzar el calentamiento a 180°C en la prueba de descomposición térmica, 0,3 parte de 1,3-bis(terc-butil-peroxiisopropil)benceno como agente degradante y 0,3 parte de isocianurato de trialilo como agente separador de gas, extruyéndose la mezcla resultante en una lámina de 10 mm de espesor y 410 mm de ancho con un extrusor sin descomponer ni el agente degradante ni el agente soplante. Cuando se espumó esta lámina a 205°C en un horno de calentamiento de aire caliente equipado con un transportador de tela metálica, se obtuvo una lámina espumada de 25 mm de espesor y 1.100 mm de ancho con una superficie muy lisa y brillante y conteniendo células uniformes y finas de un tamaño medio de 0,45 mm. No se observó ningún hueco en ninguna parte de esta lámina espumada.

Control 4

Utilizando el mismo polietileno que en el ejemplo 4, se añadieron 10 partes de azodicarbonamida como en el ejemplo 4 y 0,3 a 1,0 parte de 1,3-bis(terc-butil-peroxiisopropil)benceno al polietileno, mezclándose con el mismo sin utilizar isocianurato de trialilo. La lámina espumada se obtuvo a partir de la mezcla siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 4. Esta lámina espumada era un producto muy malo que mostraba arrugas y grietas en la superficie, huecos y un tamaño medio de partícula de 0,89 mm.

EJEMPLO 5

Con 100 partes de un polietileno de baja densidad con un IF de 1,0 se mezclaron 10 partes de azodicarbonamida como agente soplante igual que en el ejemplo 4, 0,6 partes de peróxido de dicumilo como agente degradante y 0,4 parte de cianurato de tria-

lilo como agente separador de gas, amasándose la mezcla resultante en un rodillo de mezcla sin descomponer ni el agente degradante ni el agente soplante. La composición amasada se dispuso con una prensa calentada a vapor en una lámina de 3 mm de espesor. Se cortó de esta lámina un pequeño trozo de 5 cm de longitud y 5 cm de ancho, sumergiéndose en un baño de metal a 200°C durante 7 minutos, obteniéndose de este modo una espuma con superficie muy lisa y conteniendo células finas y uniformes. La cara cortada de la espuma se parecía a la piel de un bebé (esta espuma se denominará "A"). Por el contrario, 10 partes de azodicarbonamida como agente soplante y 1,0 parte de peróxido de dicumilo como agente degradante se añadieron a las mismas 100 partes de polietileno sin añadir el agente separador de gas, amasándose y laminándose siguiendo el mismo procedimiento anterior, y espumándose posteriormente en las mismas condiciones. La espuma mostraba una superficie muy desigual y no contenía células finas (esta espuma se denominará "B"). En la tabla 4 se indican el estado de la superficie la densidad y el tamaño medio de las células de ambas espumas, A y B.

Cuerpo espumado	Estado de la superficie	Densidad de la espuma (g/cm ³)	Utilización efectiva del agente soplante (%)	Tamaño medio de la célula (mm)
A	Lisa y brillante	0,050	80	0,15
B (control 4)	Muy desigual	0,361	69	0,50



EJEMPLO 6

Con 100 partes de un polietileno de baja densidad con un ID de 2,0, se mezclaron agente degradante, agente soplante y agente separador de gas del tipo y en las cantidades que se muestra en la tabla 5, amasándose la mezcla en un rodillo de mezcla y espumándose acto seguido en láminas de 2 mm de espesor con un extrusor. Las láminas se espumaron a 240°C a través de un horno de soplado equipado con un transportador de tela metálica, obteniéndose láminas espumadas con la densidad y el tamaño de célula que se muestra en la tabla 5.

TABLA 5

Nº	Agente soplante Volumen total de gas desprendido durante 2 minutos después de comenzar el calentamiento a 180°C (cc)	Pcr(3)	Agente degradante (pcr)	Agente separador de gas (pcr)	Densidad de la espuma (g/cm ³)	Tamaño de la célula (mm)
1	0,8	10	DCP ⁽¹⁾ 0,75	TAIC ⁽²⁾ 0,5	0,056	0,52
2	4,5	10	DCP: 0,75	Idem.	0,057	0,40
3 control 5)	El mismo agente soplante que el del número 1.	10	DCP: 0,75	TAIC: 0	0,058	0,62

Nota: (1) DCP: peróxido de dicumilo

(2) TAIC: isocianurato de trialilo

(3) Pcr: partes por 100 partes de resina

El efecto de utilizar un agente separador de gas se observa en la comparación entre la lámina espumada del número 1 y la del nº3 de la tabla 5. Si se compara el nº1 con el nº2, se observa que la diferencia en el volumen de gas descompuesto en la fase inicial afecta al tamaño de la célula del producto final.

EJEMPLO 7

Con 100 partes de un polietileno de baja densidad con un IF de 2,0 se mezclaron el agente soplante, el agente degradante y el agente separador de gas del tipo y en las cantidades que se muestran en la tabla 6, introduciéndose la mezcla en un rodillo de mezcla y conformándose a continuación en láminas de 2 mm de espesor con un extrusor. Las láminas se espumaron a 240°C a través de un horno de soplado equipado con un transportador de tela metálica, obteniéndose las láminas espumadas con las propiedades que se muestran en la tabla 6.

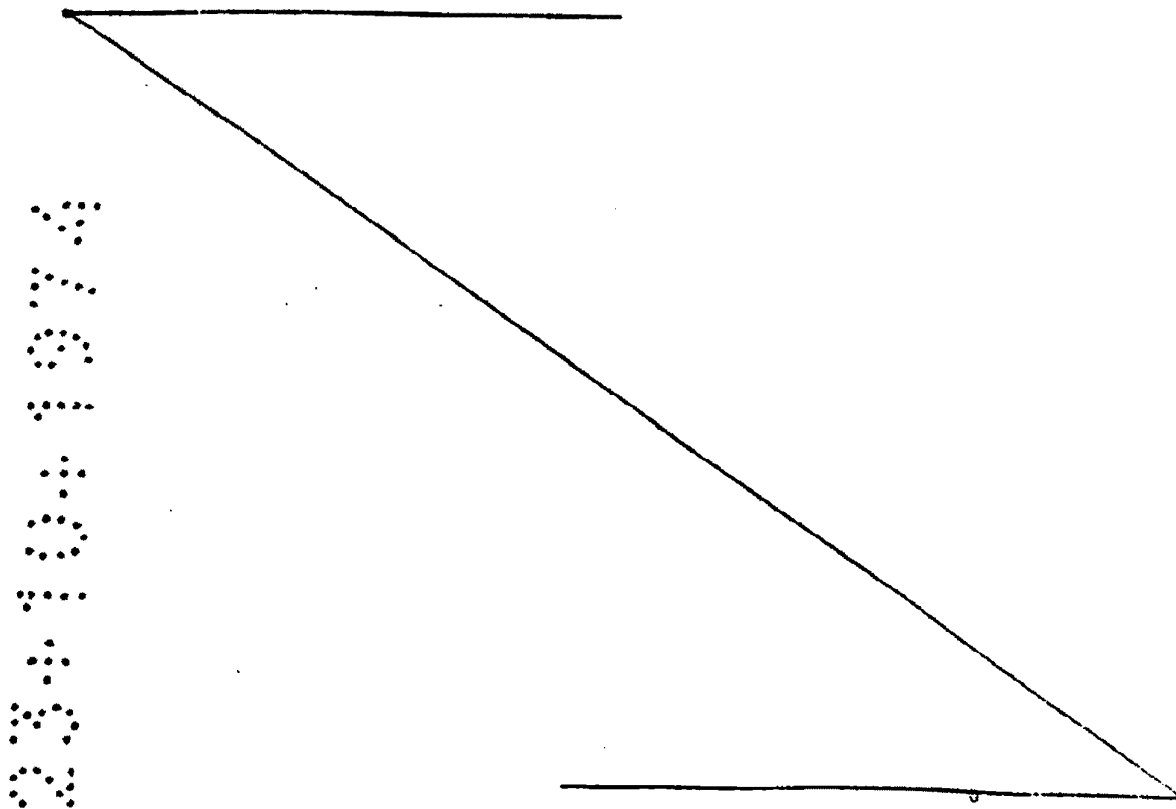


TABLA 6

N°	Agente soplante		pcr (3)	Agente degradan- te (pcr)	Agente separador de gas	Densidad de la espuma (g/cm ³)	Tamaño de la célula (mm)
	Volumen total de gas despren- dido durante 2 minutos después de comenzar el calentamiento a 180°C (cc)	Volumen total de gas despren- dido durante 10 minutos después de co- menzar el ca- lentamiento a 180°C (cc)					
1	0,5	8	10	DCP ⁽¹⁾ 0,6	TAC ⁽²⁾ 0,4	0,045	0,1
2	0,5	40	10	Idem.	Idem	0,055	0,1
3 (control 6)	0,5	8	10	Idem	TAC:0	0,057	0,1
4 (control 7)	0,5	8	10	DCP:0,8	Idem	0,057	0,1
5 (control 8)	0,5	8	10	DCP:1,0	Idem	0,059	0,1

Nota (1): DCP: Peróxido de dicumilo

(2) TAC: Cianurato de trialilo

(3) PCR: Partes por cien partes de resina

5 El efecto de utilizar agente separador de gas se observa en la comparación entre la lámina espumada del número 1 y las de los números 3, 4 y 5 de la tabla 6. La comparación entre el n°1 y el n°2 indica el efecto de la diferencia del volumen de gas descompuesto en la fase siguiente.

EJEMPLO 8

5 Con 100 partes del mismo polietileno que en el ejemplo 4 se
mezclaron 18 partes de azodicarbonamida como agente soplante des-
prendiendo gas en un volumen de 1,0 cc/g y 20 cc/g en 2 y 10 mi-
10 nutos, respectivamente, después de comenzado el calentamiento a
180°C en la prueba de descomposición térmica, 0,5 parte de peróxido
de dicumilo como agente degradante y 0,3 parte de isocianurato
de trialilo y 0,2 parte de trimetacrilato de trimetilolpropano
como agente separador de gas. La mezcla resultante se extruyó en
15 una lámina de 2 mm de espesor con un extrusor sin descomponer ni
el agente degradante ni el agente soplante. La lámina se espumó
acto seguido a 245°C en el mismo horno soplante que el ejemplo 4,
obteniéndose una lámina espumada de células finas y uniformes y
con una densidad de 0,026 g/cm³ y un tamaño medio de células de
0,40 mm.

20 Para comparación, se obtuvo una lámina espumada de la misma
lámina espumable anterior excepto que no se utilizó agente sepa-
rador de gas. La lámina espumada tenía una densidad de 0,031 g/
cm³ y un tamaño medio de partícula de 0,75 mm. Se comprobó por
los resultados anteriores que se obtenía una lámina espumada con
menor densidad de espuma debido a que se aumentaba la utilización
efectiva del agente soplante con el uso del agente separador de
gas.

EJEMPLO 9

25 A 100 partes del mismo polietileno del ejemplo 1, se añadieron
15 partes de azodicarbonamida como agente soplante que desprendía
gas en un volumen de 0,0 cc/g y 4,0 cc/g en 2 y 10 minutos, respec-
tivamente después de comenzado el calentamiento a 180°C en la
prueba de descomposición térmica, 0,6 parte de peróxido de dicumi-
30 lo como agente degradante y 0,3 parte de cianurato de trialilo
como agente separador de gas. La composición resultante se extruyó
en una lámina de la misma forma que en el ejemplo 4. La lámina se

mantuvo a 160°C a presión normal durante 10 minutos y a continuación se espumó a través de un horno de soplado (el mismo que en el ejemplo 4), obteniéndose la lámina espumada con las características que se muestran en la tabla 7. (Esta lámina espumada se denominará en los sucesivo "C"). La lámina espumada C tenía células muy finas como se indica en la tabla 7 y una cara cortada tan lisa como la piel de un bebé. Por otra parte, se preparó una lámina espumada sin utilizar agente separador de gas, con el mismo procedimiento y en las mismas condiciones, obteniéndose únicamente una lámina espumada con células bastas tal como aparece en la tabla 7. (Esta lámina espumada se denominará "D").

TABLA 7

Lámina espumada	Densidad de espuma (g/cm ³)	Tamaño de las células (mm)
C	0,033	0,15
D (control 9)	0,040	0,60

EJEMPLO 10

La mezcla compuesta por las composiciones que aparecen en la tabla 8 se amasó en una amasadora a presión sin descomponer ni el agente degradante ni el agente soplante, y se conformó a continuación en una lámina de 1,7 mm de espesor por medio de un extrusor. La lámina se hizo pasar a través de un horno soplante a una temperatura de 240°C sobre un transportador de tela metálica para espumado, obteniéndose de este modo una lámina espumada lisa de 5 mm de espesor y 1.500 mm de ancho. El agente soplante utilizado desprendió gas en un volumen de 1,5 cc/g y 20 cc/g en 2 y 10 minutos respectivamente, después de comenzar el calentamiento a 180°C en la prueba de descomposición térmica. Se midieron las propiedades físicas de la lámina espumada, y en la tabla 9 se muestra el resultado. En este resultado aparece que la lámina espumada mostraba mejores resultados cuando se añadía agente separador de gas.

TABLA 8

Nº Resina	Agente soplante	Agente degradante	Agente separador de gas
1 Polietileno de baja densidad (IF=1,0) 100 pcr (3)	ADCA ⁽¹⁾ 10 pcr.	DCP ⁽²⁾ 0,6 pcr	Isocianurato de triálilo 0,4 pcr
2 (control 10) Idem	Idem	DCP 1,0 pcr	-----

Nota (1) ADCA: Azodicarbonamida

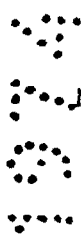
(2) DCP: Peróxido de dicumilo

(3) PCR: Partes por cien partes de resina.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
0

TABLA 9

Nº	1	2 (control 9)
Densidad (g/cm ³)	0,051	0,054
Tamaño de la célula (mm)	En sentido longitudinal 0,42	0,70
	En sentido transversal 0,40	0,50
	En el sentido del espesor 0,38	0,60
Resistencia a la tracción (1) (kg/cm ²)	4,2	3,2
Alargamiento (1) (%)	110	100
Carga de compresión-flexión a un 25% de compresión (1) (kg/cm ²)	0,39	0,56
Conductividad térmica (Kcal/mhr°C)	0,030	0,057



Nota: (1) La prueba se realizó de acuerdo con la JIS (Norma Industrial Japonesa) K 6767.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR POLIOLEFINA ESPUMADA, caracterizandose por lo siguiente:



1.- Procedimiento para fabricar poliolefina espumada, caracterizada porque comprende mezclar una poliolefina con un agente degradante, un agente soplante descomponible a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición de dicho agente degradante y un agente separador de gas, conformar la mezcla y a continuación calentar la mezcla conformada por encima de la temperatura de descomposición del agente soplante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden 0,01 a 3 partes en peso del agente degradante, 0,1 a 30 partes en peso del agente soplante y 0,01 a 2 partes en peso del agente separador de gas a 100 partes en peso de la poliolefina.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se añade 0,01 a 1,0 parte en peso del agente separador de gas a 100 partes en peso de la poliolefina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se añade 0,01 a 0,5 partes en peso del agente separador de gas a 100 partes en peso de la poliolefina.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliolefina se selecciona del grupo formado por un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno, un homopolímero de propileno y un copolímero de propileno.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente degradante se selecciona entre el grupo formado por un peróxido orgánico, un compuesto de azida y un peróxido que contiene silicio.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente separador de gas se selecciona del grupo formado por un éster dialilo del ácido cianúrico, un éster trialilo del ácido cianúrico, un éster dialilo del ácido isocianúrico, un éster trialilo del ácido isocianúrico, un éster polialilo del ácido

policarboxílico, compuestos que contienen al menos 2 radicales acrilóxicos, compuestos que contienen al menos 2 radicales metacrilóxicos, polímeros que tienen muchos enlaces dobles en cadenas laterales, y fosfato de trialilo.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente separador de gas se selecciona del grupo formado por el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo, el trimetacrilato de trimetilolpropano y el triacrilato de trimetilolpropano.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente separador de gas se selecciona entre el grupo formado por el cianurato de trialilo y el isocianurato de trialilo.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente desprende gas en un volumen no superior a 2 cc por un gramo del agente soplante en dos minutos después de que comienza el calentamiento a 180 C en la prueba de descomposición térmica.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente soplante desprende gas en volumen no superior a 2 cc por gramo de agente soplante y no más de 35 cc por gramo del agente soplante en 2 y 10 minutos, respectivamente, después de comenzar el calentamiento a 180 C en la prueba de descomposición térmica.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento de la mezcla conformada se efectúa a presión normal.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque la mezcla se conforma en forma de lámina y posteriormente se calienta para espumarse en una tela metálica en un horno

de calentamiento por aire caliente.

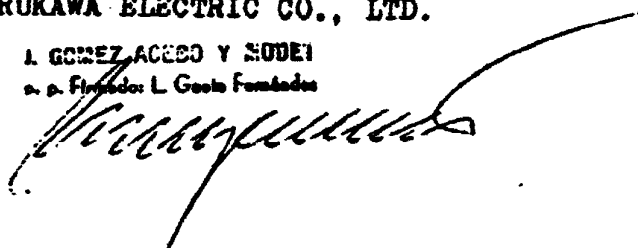
14.- Procedimiento para fabricar poliolefina espumada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1974

THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.

L. GONZALEZ ACEDO Y SODEI
s. p. Firmados: L. Gacón Fernández



MEMORIA