

19 ES	11 456084	12 A I
21	FECHA DE PRESENTACION	
22	18-2-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
661,911	27-2-1976	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B 29 D	

64 TITULO DE LA INVENCION

UN METODO DE OBTENCION DE ESPUMAS DE RESINAS POLIMERICAS ETILENICAS, BLANDAS.

71 SOLICITANTE (S)

THE DOW CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 1967 - Midland - Michigan 48460 - Estados Unidos

72 INVENTOR (ES)

Chung Poo Park, de nacionalidad coreana, Warren Herbert Griffin, de nacionalidad estadounidense y John Marvin Corbett, de nacionalidad estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la Cia. solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1                   Se han sugerido muchos hidrocarburos, clorohidro-  
carburos, fluorcarburos y clorofluorcarburos volátiles, así  
como éteres, cetonas y otros materiales volátiles, para la  
extrusión de productos resinosos espumados; sin embargo, la  
5                   mayoría de ellos son poco satisfactorios en uno o más aspectos cuando se utilizan individualmente. Se ha sugerido el uso de mezclas de dos o más de estos agentes, o mezclas de ellos con materiales no utilizables por sí solos, en un intento para compensar las propiedades inferiores de cada componente con las propiedades superiores de uno o más de los otros componentes, para establecer con ello un agente espumante mejor. En la patente estadounidense 3.766.099, por ejemplo, el polietileno es espumado por extrusión de un gel fluido que contiene una mezcla de (A) diclorodifluormetano  
10                   y (B) por lo menos uno de los compuestos monocloropentafluor-  
etano y octafluorciclobutano, en ciertas proporciones de (B) a (A) y opcionalmente (C) uno o más de ciertos hidrocarburos alifáticos y clorofluorhidrocarburos. Bajo ciertas condiciones, se dice que el gel produce espumas relativamente estables a partir de polietileno, mientras que el diclorodifluor-  
15                   metano solo produce espumas que presentan una contracción considerable durante su almacenamiento al aire después de su producción. Sin embargo, la idea de utilizar mezclas de materiales volátiles como agentes espumantes introduce todavía más complejidad en la consideración del comportamiento de  
20                   espumado y hace todavía más difícil la predicción de los resultados.

25                   Estas dificultades son incluso mayores cuando, en lugar de polietileno, se utiliza una resina polimérica etilénica de menor rigidez, es decir, de menor módulo de flexión,  
30

1 que el polietileno, v.g. copolímeros de etileno y acetato  
de vinilo (EVA) con una rigidez (ASTM D-747) inferior a  
20.000 psi (1400 kg/cm<sup>2</sup>). Cuando se utilizan estos copolíme-  
5 ros blandos, la espuma resultante es muy sensible a los des-  
equilibrios de velocidades de difusión del agente espumante  
residual para salirse de la resina y de las celdillas y del  
aire para entrar en dichas celdillas, de manera que la tenden-  
cia a la inestabilidad dimensional, v.g. encogido, es todavía  
mayor que para las espumas y resinas más rígidas. Por ejem-  
10 plo, aunque en la patente estadounidense n° 3.766.099 se di-  
ce que su procedimiento y sus agentes espumantes mezclados  
pueden ser utilizados para el espumado de las resinas EVA en  
lugar del polietileno, el hecho es que, cuando se utiliza el  
sistema preferido para el polietileno con una resina EVA  
15 blanda, de pequeña rigidez, la espuma resultante es dimensio-  
nalmente inestable y se encoge excesivamente por exposición  
al aire y no hay ninguna instrucción en la patente que corri-  
ja la situación y proporcione un producto satisfactorio.

20 No obstante, existe la necesidad y el deseo de productos  
resinosos espumados que sean más blandos y más flexibles que  
los productos de espuma de polietileno convencionales, espe-  
cialmente para uso en la construcción de artículos para ves-  
tir, especialmente para el acolchado de los equipos deporti-  
vos y colchonetas de atletismo y para la flotación en los cha-  
25 lecos de esquí acuático, chalecos salvavidas para navegantes  
y similares.

Esta invención proporciona productos resinosos espumados,  
suaves y flexibles, con un espesor superior a 0,5" (1,27 cm)  
mediante un método mejorado que parte de resinas poliméricas  
30 etilénicas de rigidez baja, es decir, inferior a 20.000 psi

1 (1400 kg/cm<sup>2</sup>), habitualmente de 1000 a 10.000 psi (70 a 700  
kg/cm<sup>2</sup>), utilizando la tecnología de espumado por gel, cuyo  
5 método se caracteriza especialmente por utilizar como agen-  
te espumante mezclas específicas de materiales gaseosos y lí-  
quidos volátiles. En general, las mezclas se seleccionan de  
manera que la formación de gel sea compatible con la resina  
particular y con la presión de vapor en las condiciones de  
extrusión del gel para formar estructuras resinosas celulares  
10 por extrusión del gel desde presiones superiores a inferiores,  
de acuerdo con la técnica habitual.

De acuerdo con esta invención, el agente espumante  
mixto está formado por un constituyente primario I que es por  
lo menos un fluorcarburo de un primer grupo (Grupo I) y un  
15 constituyente secundario II que es por lo menos un fluorcar-  
buro de un segundo grupo (Grupo II). El término fluorcarburo  
se utiliza aquí para referirse a los halocarburos que contie-  
nen átomos de carbono y flúor, limitándose cualquier otro áto-  
mo a los átomos de hidrógeno o cloro. El símbolo "FC" utili-  
20 zado más adelante significa "fluorcarburo" y los números son  
elegidos por comodidad para referirse a estos compuestos fluor-  
carburados.

Los fluorcarburos del Grupo I deben contener de 2 a 4  
átomos de carbono en su estructura molecular, han de tener  
25 puntos de ebullición normales, es decir, bajo una presión ha-  
bitual de 1 atmósfera, entre -25°C y 20°C y un valor para la  
cantidad crítica  $T_e - 0,5 V_c$  no superior a 125, donde  $T_e$  es la  
temperatura de ebullición normal del fluorcarburo en grados  
Kelvin y  $V_c$  es su volumen molar crítico\* en centímetros cúbicos.

30 \* El volumen crítico de un sustancia puede ser medido experi-

1 cos por mol. Son ejemplos específicos de estos fluorcarburos  
del Grupo I los siguientes: 1,1-difluoretano (FC-152A), 1,1,2-  
trifluoretano (FC-143), 1-cloro-1,1-difluoretano (FC-142B),  
1-cloro-2,2,2-trifluoretano (FC-133), 1,1,2,2-tetrafluoreta-  
5 no (FC-134), 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano (FC-114),  
1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoretano (FC-124), 2,2-difluorpropano  
(FC-272), 1,1,1-trifluorpropano (FC-263), 3,3,3-trifluorprope-  
no (TFP), 1,1,1-trifluorbutano (FC-383), 2,2,3,3-tetrafluorbu-  
tano (FC-374) y 1,1,3,3,3-hexafluor-2-metilpropano (FC-356).  
10 Todos estos fluorcarburos tienen un punto de ebullición nor-  
mal comprendido entre -25°C y 20°C y un valor para  $T_e - 0,5V_c$   
superior a 125. Los fluorcarburos del tipo caracterizado en  
el Grupo I antes definidos, cuando se utilizan individualmen-  
te o como mezclas de ellos como agentes espumantes para las  
15 resinas etilénicas de poca rigidez, no son satisfactorios en  
lo relativo a la estabilidad dimensional de las espumas re-  
sultantes.

Los fluorcarburos del Grupo II deben tener unos pun-  
tos de ebullición normales entre -40° y 5°C y un valor para  
20 la cantidad crítica  $T_e - 0,5V_c$ , definido anteriormente, no supe-  
rior a 110. Son ejemplos específicos de dichos compuestos

-----  
mente y los valores de muchas de ellas se encuentran en la  
bibliografía. También puede ser calculado como la inversa de  
la densidad crítica, convertida en moles. También pueden cal-  
cularse los valores aproximados del volumen crítico a partir  
de la estructura molecular, siguiendo la ecuación de Lydersen  
25 descrita en "Chemical Process Principles" por Olaf A. Hougen,  
K.M. Watson y R.A. Ragatz. segunda edición, publicado (1954)  
por John Wiley & Sons, New York, pág. 88 y Tabla VI, pág. 91.  
La ecuación de Lydersen es  $V_c = 40 + \sum v$ , donde  $V_c$  es el vo-  
lumen crítico en centímetros cúbicos por mol y  $\sum \Delta v$  es la su-  
ma de las contribuciones para cada átomo o grupo atómico que  
hay presente, utilizando los valores establecidos en la Ta-  
bla VI en la pág. 91 de la publicación.

30

1 fluorcarburos del Grupo II los siguientes: cloropentafluor-  
etano (FC-115), 1-cloroheptafluorpropano (FC-217), perfluor-  
propano (FC-218), perfluorciclopropano (FC-216), perfluor-n-  
butano (PFNB), perfluorisobutano (PFIB) y perfluorciclobuta-  
5 no (FC-318). Todos estos fluorcarburos tienen puntos de ebu-  
llición normales comprendidos entre  $-40^{\circ}$  y  $5^{\circ}\text{C}$  y presentan  
unos valores de  $T_e - 0,5V_c$  inferiores a 110. La mayoría de los  
fluorcarburos del Grupo II son compuestos perhalogenados y  
muchos de ellos son compuestos perfluorcarburos.

10 Las mezclas de agentes espumantes para uso de acuer-  
do con esta invención contienen de 10 a 50, preferiblemente  
de 15 a 45, partes de material del Grupo II en un total de  
100 partes, todo ello en peso, de la mezcla con el material  
del Grupo I. Opcionalmente, puede sustituirse hasta alrede-  
15 dor de 25 partes del material del Grupo I por otros agentes  
espumantes volátiles de los tipos convencionales de manera  
que por lo menos haya alrededor de 75 partes en total de ma-  
terial de los Grupos I y II.

20 Las resinas poliméricas etilénicas de partida están  
constituídas preferiblemente por copolímeros de etileno y  
de 5 a 45 % en peso de acetato de vinilo. Las espumas copoli-  
méricas resultantes tienen unas densidades comprendidas entre  
1,5 y 20 libras por pie cúbico (pcf) (24 a 320 g/l) y prefe-  
25 riblemente son espumas de baja densidad con densidades de 1,5  
a 6 pcf (24 a 96 g/l).

Los polímeros poco rígidos empleados en esta invención  
son copolímeros constituídos esencialmente por etileno y por  
lo menos un comonomero no iónico monocetilénicamente insatura-  
do, especialmente otra olefina o un éster carboxílico tal co-  
30 mo un éster vinílico de un ácido carboxílico saturado o un

1 éster alquílico de un ácido carboxílico monoetilénicamente  
insaturado. El término "no iónico" excluye los comonomeros que  
contienen grupos ácidos libres o sus sales.

5 Los polímeros etilénicos blandos típicos para uso de  
acuerdo con esta invención son copolímeros poco rígidos de  
etileno con uno o más comonomeros no iónicos copolimerizables  
con aquél tales como, por ejemplo, propileno, buteno-1 y  
otras olefinas, especialmente  $\alpha$ -olefinas, ésteres vinílicos  
como acetato de vinilo, propionato de vinilo y ésteres viní-  
10 licos similares de ácidos monocarboxílicos y ésteres de áci-  
dos carboxílicos monoetilénicos tales como acrilato de meti-  
lo, acrilato de etilo, acrilato y metacrilato de propilo,  
los diversos acrilatos y metacrilatos de butilo e isobutilo,  
acrilato de 2-etilhexilo, maleato de dimetilo y ésteres simi-  
15 lares de ácidos carboxílicos monoetilénicos y mezclas de di-  
chos comonomeros no iónicos copolimerizables con el etileno.  
Los copolímeros blandos típicos contienen una proporción mayo-  
ritaria de etileno copolimerizado con una proporción minori-  
taria de uno o más comonomeros copolimerizables seleccionados  
20 para obtener la pequeña rigidez deseada. Por ejemplo, los co-  
polímeros de etileno adecuados contienen de 5, preferiblemen-  
te de 10 a 45 % en peso de acetato de vinilo. Además del co-  
monómero o comonomeros no iónicos en el copolímero con etile-  
no, el copolímero puede contener opcionalmente una pequeña  
25 cantidad de uno o más comonomeros iónicos, preferiblemente no  
más de una cantidad correspondiente a la mitad de la cantidad  
de comonomero no iónico en el copolímero y no más del 5 % del  
peso del copolímero. Por "iónico" se entienden los comonóme-  
ros que contienen grupos ácidos carboxílicos libres u otros  
30 grupos ácidos o las sales de los mismos como, por ejemplo,

1 ácido acrílico, ácido metacrílico y sus sales de sodio o de litio.

5 Pueden utilizarse mezclas de copolímeros adecuados de poca rigidez como resina de partida. Además, las mezclas resinosas de partida también pueden contener pequeñas proporciones de polímeros que por sí mismos son demasiado rígidos para ser utilizados como tales, siempre que estas mezclas contengan también copolímeros poco rígidos en cantidad suficiente para que las mezclas resultantes presenten la rigidez requerida.

10 La mezcla de agentes espumantes se formula con la resina polimérica poco rígida de partida en proporciones suficientes para obtener el grado deseado de expansión en el producto celular espumado resultante, habitualmente una expansión de hasta aproximadamente 40 volúmenes para obtener productos con unas densidades de la espuma de solamente 0,024 g/cc (alrededor de 1,5 libras/pie<sup>3</sup>). La proporción máxima útil de dicho agente espumante en la composición de gel espumable fluido es del orden de 0,12 a 0,18 moles por cada 100 g de la resina de partida, siendo mayor, por ejemplo, cuando la proporción del material del Grupo I es mayor en el agente espumante mezclado. La proporción máxima útil de agente espumante en el gel espumable fluido está también influenciada por la presión que se mantiene sobre el gel en el paso a través del troquel de extrusión, siendo mayor cuando la presión en el troquel es relativamente mayor, en condiciones tales como cuando el orificio del troquel es relativamente más pequeño y/o la velocidad de producción es relativamente mayor.

25  
30 El agente espumante mixto se combina con la resina de partida de forma convencional para formar un gel fluido, pre-

1 feriblemente de manera continua, v.g. en una extruidora mez-  
cladora, utilizando calor para plastificar la resina, pre-  
sión para mantener el agente espumante en estado no gaseoso  
5 y trabajo mecánico para obtener una mezcla íntima de la re-  
sina con el agente espumante. El gel resultante se enfría  
después si es necesario y se pasa por un orificio de troquel  
adecuado a una zona de presión más baja, v.g. la presión  
atmosférica normal, donde se expande para formar una masa ce-  
lular de menor densidad. A medida que se forma la extrusión  
10 espumada, se retira de la extruidora, se deja enfriar para  
endurecer la resina y se recoge para su posterior transforma-  
ción, almacenamiento u otro uso.

La espuma polimérica etilénica resultante está cons-  
tituída por una estructura celular esencialmente cerrada y  
15 es muy blanda por compresión, blanda y flexible al doblado y  
conformado y agradable al tacto. Sorprendentemente, se ha  
encontrado que el producto espumado es notablemente estable  
en dimensiones por exposición al aire atmosférico ambiente,  
incluso a baja densidad de la espuma, es decir, a menos de  
20 6 libras/pie<sup>3</sup> (96 g/l).

La estabilidad dimensional de la espuma se refiere a  
las variaciones que se producen en el volumen de la espuma,  
especialmente en las últimas fases de la manufactura y duran-  
te el almacenamiento subsiguiente del producto espumado.

25 A medida que el gel espumable sale del orificio del  
troquel de la extruidora en el proceso de extrusión de la es-  
puma, comienza el espumado y aumenta el volumen de la espuma  
gelificada, con expansión del constituyente gaseoso, formándo-  
se muchas celdillas cerradas en la matriz de resina. La evapo-  
30 ración del agente espumante de la fase de gel líquida a la fa-

1 se gaseosa y la exposición del gel a la atmósfera ambiente  
produce el enfriamiento de la espuma de manera que la espuma  
de gel en expansión/resina alcanza rápidamente un volumen  
máximo y después comienza a encogerse. Esta primera fase de  
5 encogido es causada fundamentalmente por el efecto del des-  
censo de la temperatura sobre el volumen celular de la espu-  
ma pero es complicada por la difusión relativamente mayor de  
los gases hacia afuera más que hacia adentro del espacio ce-  
lular. El encogido térmico de la espuma se detendrá cuando  
10 la resina espumosa se endurece y la temperatura de la espu-  
ma alcanza la temperatura ambiente, si no hay presente otros  
factores. Habitualmente, la espuma continúa encogiéndose a  
la temperatura ambiente durante el periodo en el cual la ve-  
locidad neta de difusión de los gases fuera de las celdillas  
15 de espuma es mayor que la velocidad de difusión del aire al  
interior de dichas celdillas. Como se ha indicado, en las es-  
pumadas blandas de copolímeros pocos rígidos, esta pérdida de  
gas desde las celdillas de espuma se manifiesta en una reduc-  
ción del volumen de las celdillas y un encogimiento de la  
20 espuma, mientras que en una espuma de material más rígido,  
la pérdida de gas da lugar a una presión gaseosa más baja en  
las celdillas con poco o ningún encogido del volumen global  
de la espuma.

25 En las espumas blandas, cualquier encogimiento como  
el descrito prosigue hasta que la composición del gas de las  
celdillas ha variado suficientemente para equilibrar la difu-  
sión gaseosa al interior y al exterior de las celdillas. Ha-  
biendo llegado a un mínimo, el volumen de la espuma después  
comienza habitualmente a aumentar de nuevo a medida que con-  
30 tinúa difundiéndose el aire en el espacio celular desde el

1 que el gas residual procedente del agente espumante se está  
difundiendo a una velocidad cada vez menor. Esta re-expansi-  
5 sión de la espuma blanda desde un volumen mínimo continúa  
hasta que las celdillas están de nuevo hinchadas y la espu-  
ma alcanza un volumen prácticamente constante.

La estabilidad dimensional de los productos espumados  
extruídos se mide observando las variaciones de volumen que  
se producen en unas muestras de ensayo de la espuma en fun-  
ción del tiempo. Las muestras de ensayo se obtienen cortando  
10 rápidamente del producto espumado extruído, v.g. dentro de  
los 15 minutos después de salir del orificio del troquel de  
extrusión, unas piezas de espesores variables, de aproximada-  
mente 5,5 pulgadas de anchura por 7,5 pulgadas de longitud  
(14 x 19 cm) y midiendo con precisión su volumen total, v.g.  
15 por desplazamiento cúbico del agua. El volumen inicial de  
cada muestra se selecciona arbitrariamente como volumen de  
referencia para el estudio subsiguiente de la estabilidad  
dimensional. La muestra de espuma individual se expone al aire  
a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente normal;  
20 su volumen se mide de nuevo de vez en cuando y se refiere al  
porcentaje en volumen basándose en el volumen inicial. En los  
datos resultantes, se realizan especialmente las siguientes  
operaciones:

- 25 (1) el volumen mínimo al que se reduce la muestra por encogi-  
do como porcentaje del volumen inicial;
- (2) el tiempo requerido para alcanzar dicho volumen mínimo  
de (1);
- 30 (3) el volumen máximo estacionario al que la muestra se re-  
expande o recupera posteriormente, como porcentaje del  
volumen inicial y

1 (4) el tiempo requerido para alcanzar dicho volumen recuperado estacionario de (3).

5 En general, los productos preferidos presentan poco encogido en (1) y recuperan su volumen inicial (3) en un corto tiempo (4). En términos prácticos, una recuperación prácticamente completa (3) y la consecución de un volumen constante en un tiempo relativamente corto (4) son probablemente más importantes que el grado de encogido en (1), aunque los sistemas que presentan pequeño encogido inicial con frecuencia también presentan una pronta y rápida recuperación hasta volumen constante.

10 En esta invención, una espuma extruída blanda se considera dimensionalmente estable si el volumen mínimo al que se encogé una masa de espuma con un espesor inicial de 1,5" (3,81 cm) no es menor de 65 %, preferiblemente no menor del 70 % del volumen de esa masa poco después de la extrusión desde el orificio del troquel, v.g. dentro de los 15 minutos siguientes y si el volumen de la masa de espuma 5 semanas o preferiblemente 2 semanas después de su extrusión no es inferior al 85 % del volumen de esa masa dentro de los 15 minutos después de la extrusión desde el orificio del troquel y es prácticamente constante a continuación bajo las condiciones atmosféricas normales. El término "dimensionalmente estable" referido a las espumas poliméricas etilénicas blandas de esta invención se utiliza aquí en el sentido de la descripción definitiva anterior.

25 Los ejemplos de trabajo específicos que siguen ilustran mejor la invención. En los ejemplos, las partes y porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario o por  
30 necesidades del contexto.

EJEMPLO 1

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Se preparan espumas poliméricas etilénicas por extrusión continua desde una extruidora convencional del tipo de husillo con un diámetro de 3,5" (9,0 cm). La extruidora comprende las zonas consecutivas habituales, denominadas corrientemente zona de alimentación, zona de compresión y fusión, zona de dosificación y zona de mezcla. El tambor está provisto de los calentadores eléctricos convencionales para el control de la temperatura por zonas y de la instrumentación habitual. Entre la zona dosificadora y la zona de mezcla se dispone en el tambor de la extruidora una apertura de entrada para el agente espumante fluído bajo presión y el control de la velocidad de alimentación. El extremo de descarga de la zona de mezcla de la extruidora está conectado a través de un refrigerante que proporciona una zona de refrigeración y de control de la temperatura a un orificio de troquel de configuración generalmente rectangular, de 2,25" (5,7 cm) de anchura con una luz de aproximadamente 0,15" (0,38 cm).

En la práctica, las resinas poliméricas en forma de gránulos comunes se introducen a través de la tolva de alimentación en la extruidora, a una velocidad de aproximadamente 200 libras (90,6 kg) por hora. La temperatura en la zona dosificadora se mantiene en  $180 \pm 20^{\circ}\text{C}$ . El agente espumante se bombea a la entrada entre las zonas de dosificación y mezcla, a una velocidad predeterminada bajo presión para mantener la fase líquida. La masa mezclada de polímero fundido y agente espumante procedente de la zona de mezcla se enfría en la zona de control de la temperatura hasta una temperatura esencialmente uniforme que está inmediatamente por encima de

1 la temperatura a la cual el polímero sólido cristalizaría a  
partir del gel, que en el caso del copolímero etilénico uti-  
lizado en este ejemplo es de 85 a 88°C aproximadamente, antes  
5 de pasar a través del orificio del troquel. La masa que sa-  
le del orificio del troquel a la presión atmosférica se ex-  
pande y forma una espuma celular que es continuamente aleja-  
da del troquel a medida que se forma la espuma, se enfría y  
endurece formando una tira de resina sólida flexible, celu-  
lar, espumada, de aproximadamente 1,5" (3,81 cm) de espesor  
10 y 5,5 a 6" (14 a 15,2 cm) de anchura.

En los ensayos descritos más adelante en este ejemplo,  
se utilizó un copolímero resinoso sólido de etileno y 18 %  
de acetato de vinilo, con un índice de fluidez normalizado  
de 2,5 dg/minuto y una rigidez de 4500 psi (315 kg/cm<sup>2</sup>), en  
15 forma de gránulos para moldeo. Estos se mezclaron en la tolva  
de alimentación de la extruidora con silicato magnésico en  
polvo como agente de nucleación de la espuma y de control del  
tamaño de la celdilla, alimentado a la tolva a velocidad prác-  
ticamente constante como se indica en la Tabla I. El agente  
20 espumante estaba constituido por FC-114 mezclado con diversas  
proporciones de FC-115 como se indica más adelante, alimenta-  
do a la extruidora a velocidad prácticamente constante como  
se indica en la Tabla I.

25 Unos 5 minutos después de la extrusión, se cortaron  
muestras de los productos espumados extruídos resultantes. La  
longitud de estas muestras era de unas 7,5" (19 cm) en la di-  
rección de la extrusión y los bordes se recortaron hasta una  
anchura de unas 5,5" (14 cm), con diversos espesores como in-  
dica la Tabla I. Los volúmenes totales de estas muestras se  
30 midieron rápida y precisamente por desplazamiento cúbico del

1 agua. También se midió su densidad aparente y se calculó como libras/pie<sup>3</sup> (g/l), estando registrados los valores en la Tabla I. Se midieron de nuevo los volúmenes de la muestra de vez en cuando como ya se ha descrito; estos volúmenes, como porcentaje del volumen inicial al cabo de 5 minutos, están registrados en la Tabla I. Todos los productos espumados de los ensayos núms. 1.0 a 1.15 eran espumas de celdilla cerrada, de textura blanda, con celdillas prácticamente uniformes de unos 0,7 a 1,3 mm de diámetro.

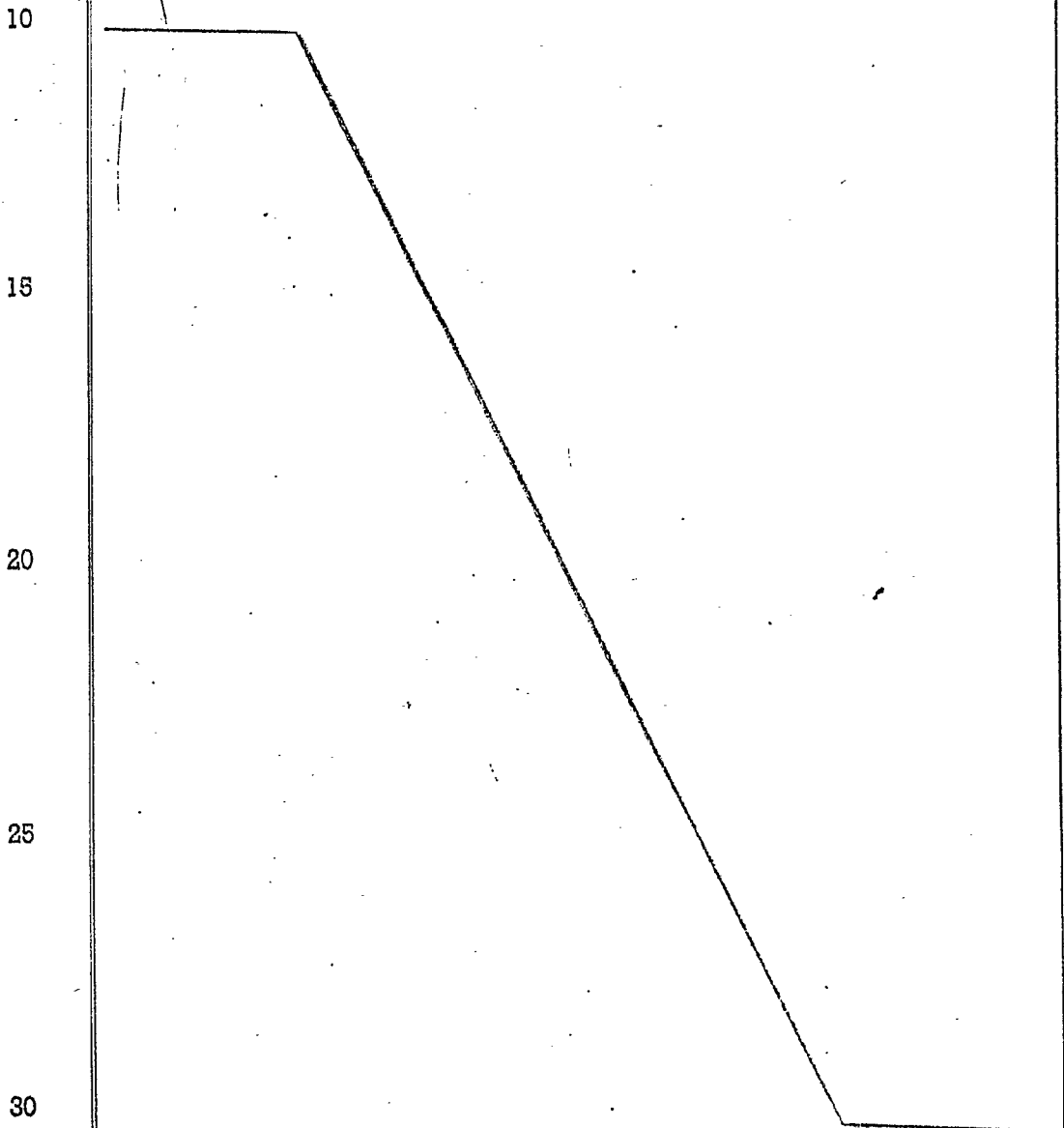


TABLA I

Variaciones del volumen de la espuma en porcentaje calculado sobre el volumen inicial a los 5 minutos

Ensayo número	FC-115(1)	Velocidad AB (2)	Velocidad dadan(3)	Densidad pcf(4) (g/l)	Espesor, pulgadas(5) (cm)	Tiempo minuto V 1/2 (6)	Porcentaje en volumen después de semanas				
							1	2	3	4	5
1.0	ninguno	41,5 (18,8)	1,5 (0,68)	2,8 (44,8)	1,46 (3,7)	54 3	56	58	59	67	72
1.1	15	51 (23,1)	0,24 (0,11)	2,2 (35,2)	1,47 (3,73)	75 2	80	85	86	88	88
1.2	"	"	"	"	0,97 (2,46)	77 1	85	87	92	91	90
1.3	"	"	"	"	0,73 (1,85)	73 1	84	85	89	90	90
1.4	"	"	"	"	0,49 (1,24)	75 1	90	92	96	96	96
1.5	20	50 (22,65)	0,24 (0,11)	2,2 (35,2)	1,52 (3,86)	80 2	87	90	91	95	95
1.6	"	"	"	"	1,04 (2,64)	79 1	92	92	91	96	97
1.7	"	"	"	"	0,82 (2,08)	80 1	97	98	94	98	100
1.8	"	"	"	"	0,51 (1,3)	84 1	102	99	96	102	102
1.9	25	53 (24)	0,24 (0,11)	2,1 (33,6)	1,58 (4)	85 1	93	95	95	98	99
1.10	"	"	"	"	1,03 (2,62)	86 1	101	97	96	100	104
1.11	"	"	"	" 1	0,74 (1,88)	92 1	104	100	100	104	104
1.12	"	"	"	"	0,55 (1,4)	93 0,5	114	110	110	116	112
1.13	30	56 (25,37)	0,10 (0,05)	2,1 (33,6)	1,50 (3,81)	88 1	92	96	98	-	97
1.14	35	47 (21,3)	0,20 (0,09)	2,3 (35,3)	1,53 (3,89)	87 1	94	98	97	97	98
1.15	40	42 (19)	0,04 (0,02)	2,4 (38,4)	1,59 (4,04)	91 1	96	98	100	100	100

1

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Variaciones del volumen de la espuma en porcentaje calculado sobre el

Ensayo número	FC-115 (1)	Velocidad AB (2)	Velocidad AN (3)	Densidad pcf (4) (g/l)	Espesor, pulgadas (5) (cm)	Volumen (6)	tiempo mínimo (6)
1.0	ninguno	41,5 (18,8)	1,5 (0,68)	2,8 (44,8)	1,46 (3,7)	54	3
1.1	15	51 (23,1)	0,24 (0,11)	2,2 (35,2)	1,47 (3,73)	75	2
1.2	"	"	"	"	0,97 (2,46)	77	1
1.3	"	"	"	"	0,73 (1,85)	73	1
1.4	"	"	"	"	0,49 (1,24)	75	1
1.5	20	50 (22,65)	0,24 (0,11)	2,2 (35,2)	1,52 (3,86)	80	2
1.6	"	"	"	"	1,04 (2,64)	79	1
1.7	"	"	"	"	0,82 (2,08)	80	1
1.8	"	"	"	"	0,51 (1,3)	84	1
1.9	25	53 (24)	0,24 (0,11)	2,1 (33,6)	1,58 (4)	85	1
1.10	"	"	"	"	1,03 (2,62)	86	1
1.11	"	"	"	" 1	0,74 (1,88)	92	1
1.12	"	"	"	"	0,55 (1,4)	98	0,5
1.13	30	56 (25,37)	0,10 (0,05)	2,1 (33,6)	1,50 (3,81)	88	1
1.14	35	47 (21,3)	0,20 (0,09)	2,3 (36,8)	1,53 (3,89)	87	1
1.15	40	42 (19)	0,04 (0,02)	2,4 (38,4)	1,59 (4,04)	91	1

1

5

10

15

20

25

30

## TABLA I

Calculado sobre el volumen inicial a los 5 minutos

pul- (cm)	V %	tiempo mínimo (6)	Porcentaje en volumen después de semanas				
			1	2	3	4	5
6 )	54	3	56	58	59	67	72
7 3)	75	2	80	85	86	88	88
7 6)	77	1	85	87	92	91	90
3 5)	73	1	84	85	89	90	90
9 1)	75	1	90	92	96	96	96
2 5)	80	2	87	90	91	95	95
1 1)	79	1	92	92	91	96	97
2 3)	80	1	97	98	94	98	100
1	84	1	102	99	96	102	102
1	85	1	93	95	95	98	99
1	86	1	101	97	96	100	104
1	92	1	104	100	100	104	104
1	98	0,5	114	110	110	116	112
1	88	1	92	96	98	-	97
1	87	1	94	98	97	97	98
1	91	1	96	98	100	100	100

- 1      Notas: (1) Porcentaje en peso de FC-115 en mezcla con FC-114
- (2) Velocidad de alimentación del agente espumante  
              mixto en libras (kg) por hora.
- (3) Velocidad de alimentación del agente nucleante  
5            en libras (kg) por hora.
- (4) Densidad de la masa de espuma en libras/pie<sup>3</sup> (g/l),  
              medida dentro de unos 5 minutos después de la ex-  
              trusión.
- (5) Espesor de la masa de espuma en pulgadas (cm)
- 10       (6) Tiempo aproximado en días para alcanzar el volumen  
              mínimo, expresado como porcentaje del volumen ini-  
              cial

15       De los resultados y datos indicados en la Tabla I se de-  
          duce, del ensayo n° 1.0, que una espuma blanda de baja densi-  
          dad, de 1,46" (3,7 cm) de espesor, preparada a partir del co-  
          polímero de etileno/acetato de vinilo poco rígido con FC-114  
          solo como agente espumante, no presenta muy buena estabilidad  
          dimensional. Se encoge casi hasta la mitad (54 %) de su volu-  
          men inicial (5 minutos después de la extrusión) durante unos  
20       3 días. Después comienza a expandirse de nuevo y todavía está  
          cambiando (aumentando de volumen) cinco semanas después de la  
          extrusión y su volumen entonces es menor que su volumen ini-  
          cial.

25       Como muestran los ensayos núms. 1.1-1.12, la estabilidad  
          dimensional de los productos espumados depende no solamente  
          de la cantidad de FC-115 en las mezclas de agentes espuman-  
          tes sino también de su espesor. La estabilidad dimensional  
          aumenta al disminuir el espesor de los productos espumados y  
          al aumentar la concentración de FC-115 en las mezclas de agen-  
30       tes espumantes.

1 Los productos de espuma blanda de baja densidad de  
los ensayos núms. 1.13, 1.14 y 1.15, preparados empleando  
mezclas de agentes espumantes de FC-114 con 30 a 40 % en pe-  
5 so de FC-115 añadido son mucho más estables en dimensiones  
volumétricas que el producto espumado del ensayo n°1.0 y me-  
jores que los de los ensayos núms. 1.1, 1.5 y 1.9, que tienen  
un espesor de 1,5" (3,8 cm) aproximadamente. Estas espumas  
se encogen relativamente poco y dentro de un periodo menor  
de unas 2 semanas han recuperado prácticamente su volumen  
10 inicial y han alcanzado un volumen estacionario prácticamen-  
te constante.

Los productos espumados blandos capaces de satisfa-  
cer los criterios de "estabilidad dimensional" establecidos  
anteriormente pueden obtenerse bajo las condiciones de los  
15 ensayos núms. 1.1-1.15.

La estabilidad dimensional de los productos espuma-  
dos aumenta al aumentar su densidad. La densidad de los pro-  
ductos espumados citados en la Tabla I está comprendida en-  
20 tre 2,1 y 2,8 libras/pie<sup>3</sup> (33,6 y 44,8 g/l). Si hay que pre-  
parar productos espumados con una densidad de unas 6 libras/  
pie<sup>3</sup> (96 g/l), entonces estos productos tendrán una estabili-  
dad dimensional mayor que los correspondientes productos es-  
pumados mostrados en la Tabla I.

#### EJEMPLO 2

25 En los ensayos núms. 2.1 a 2.5, se realiza el proceso  
de espumado por extrusión utilizando como polímeros de parti-  
da diversos copolímeros sólidos poco rígidos de etileno y  
acetato de vinilo y mezclas de los mismos, como indica la  
30 Tabla II.

1

TABLA II

Polímeros de partida

5

Ensayo número	Porcentaje en peso de copolímero		
	A (1)	B (2)	C (3)
2.1	100	0	0
2.2	0	100	0
2.3	80	0	20
2.4	0	70	30
2.5	0	50	50

10

Notas: (1) Copolímero de etileno y 28 % de acetato de vinilo con una rigidez de 1700 psi (119 kg/cm<sup>2</sup>) y un índice de fluidez de 6 dg/minuto.

15

(2) Copolímero de etileno y 28 % de acetato de vinilo, con una rigidez de 1700 psi (119 kg/cm<sup>2</sup>) y un índice de fluidez de 3 dg/minuto.

(3) Copolímero de etileno y 18 % de acetato de vinilo, con una rigidez de 4500 psi (315 kg/cm<sup>2</sup>) y un índice de fluidez de 2,5 dg/minuto.

20

El polímero de partida de los ensayos núms. 2.1 a 2.5 fué alimentado a través de la tolva de alimentación a la extrudadora en forma de gránulos ordinarios, a una velocidad de aproximadamente 200 libras (90,6 kg) por hora y, en el caso de los ensayos núms. 2.1 y 2.3, se mezcló en dicha tolva con silicato magnésico pulverizado como agente nucleante de la espuma y de control del tamaño de celdilla, introducido en la tolva prácticamente a velocidad constante, como indica la Tabla III. Los agentes espumantes para estos ensayos eran mezclas de FC-114 con 30 a 35 % en peso de FC-115, alimentados a la extrudadora a velocidad prácticamente constante como indica la Tabla III. Los ensayos de este ejemplo se realizaron en el mismo aparato y

25

30

1 utilizando las condiciones de operación descritas en el  
Ejemplo 1. Las espumas resultantes eran espumas blandas, de  
celdilla prácticamente cerrada, con densidades de 1,9 a  
2,4 libras/pie<sup>3</sup> (30,4 a 38,4 g/l), como indica la Tabla III,  
5 y celdillas esencialmente uniformes de 0,5 a 1,5 mm de diá-  
metro. Se cortaron muestras de las espumas resultantes unos  
5 minutos después de la extrusión. Las muestras se cortaron  
de unas 7,5" (19 cm) de longitud, y la dirección de la extru-  
sión y los bordes se recortaron hasta unas 5,5" (14 cm) de  
10 anchura, siendo el espesor total de 1,3 a 1,6" (3,3 a 4,1 cm)  
de la tira de espuma extruida. Los volúmenes totales de estas  
muestras se midieron en la forma descrita en el Ejemplo 1,  
con los resultados indicados en la Tabla III.

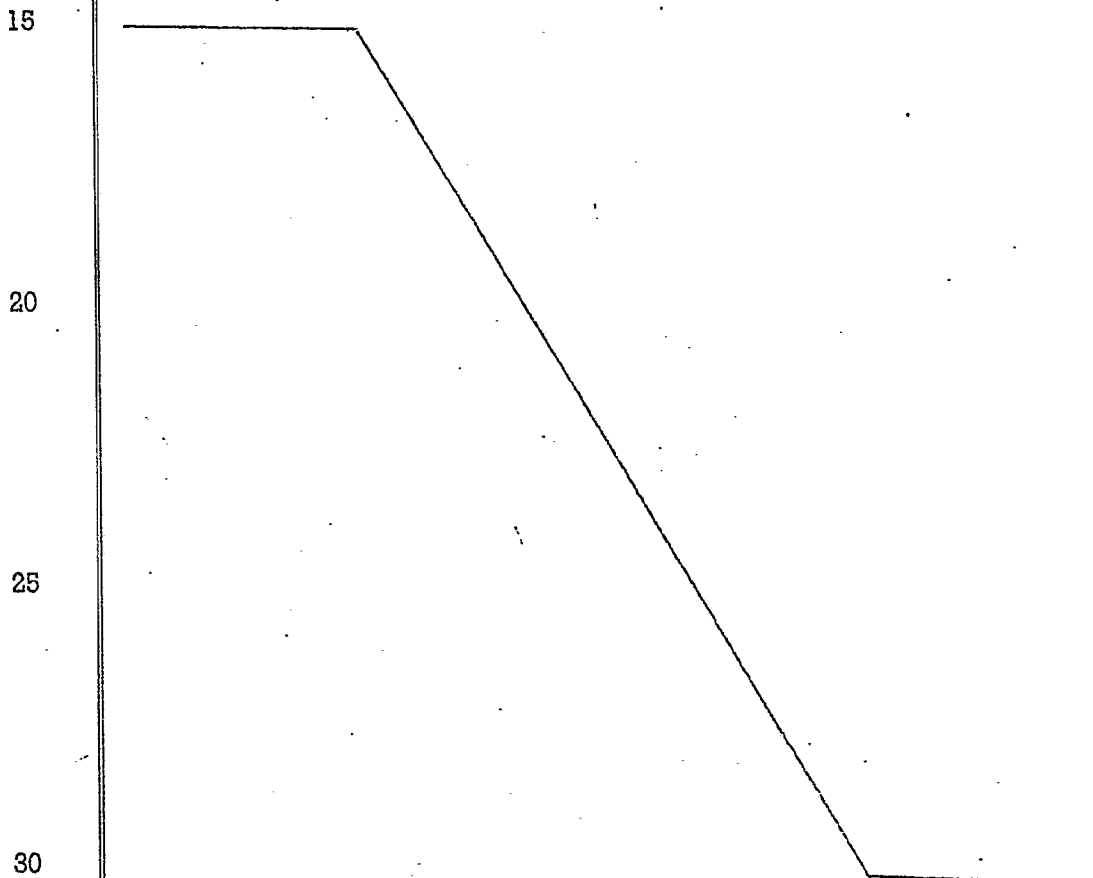


TABLA III

Variaciones del volumen de la espuma en porcentaje, calculado sobre el volumen inicial a los 5 minutos

Ensayo número	FC-115 (1)	Velocidad (2)	Velocidad (3)	Densidad, pfc (4) (g/l)	Espesor, pulgadas (5) (cm)	V %	Tiempo mínimo (6)	Porcentaje en volumen después de semanas				
								1	2	3	4	5
2.1	35	47 (21,3)	0,20 (0,09)	2,5 (40,0)	1,50 (3,8)	90	1	101	102	-	100	-
2.2	30	53 (24)	0	1,9 (30,4)	1,45 (3,68)	80	1	90	96	96	96	95
2.3	35	51 (23,1)	0,006 (0,003)	2,3 (36,8)	1,34 (3,4)	96	1	96	101	100	100	97
2.4	30	52 (23,6)	0	2,2 (35,2)	1,38 (3,5)	86	3	95	99	98	99	99
2.5	30	55 (24,9)	0	2,2 (35,2)	1,60 (4,1)	85	3	88	97	96	95	95

Notas: Como en la Tabla I.

TABLA III

Variaciones del volumen de la espuma en porcentaje, calculado

Ensayo número	FC-115 (1)	Velocidad (2)	Velocidad (3)	Densidad, pfc (4) (g/l)	Espesor, pulgadas (5) (cm)	V %	Tiempo nimo
2.1	35	47 (21,3)	0,20 (0,09)	2,5 (40,0)	1,50 (3,8)	90	1
2.2	30	53 (24)	0	1,9 (30,4)	1,45 (3,68)	80	1
2.3	35	51 (23,1)	0,006 (0,003)	2,3 (36,8)	1,34 (3,4)	96	1
2.4	30	52 (23,6)	0	2,2 (35,2)	1,38 (3,5)	86	3
2.5	30	55 (24,9)	0	2,2 (35,2)	1,60 (4,1)	85	3

Notas: Como en la Tabla I.

TABLA III

Porcentaje, calculado sobre el volumen inicial a los 5 minutos

Espesor, algadas (cm)	V %	Tiempo mí nimo (6)	Porcentaje en volumen después de semanas				
			1	2	3	4	5
1,50 (3,8)	90	1	101	102	-	100	-
1,45 (3,68)	80	1	90	96	96	96	95
1,34 (3,4)	96	1	96	101	100	100	97
1,38 (3,5)	86	3	95	99	98	99	99
1,60 (4,1)	85	3	88	97	96	95	95

1 En resumen, la Patente de Invención que se so-  
licita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

5 1.- Un método de obtención de espumas de resinas  
poliméricas etilénicas, blandas, con una estructura de  
celdillas esencialmente cerradas y espesores superiores  
a 0,5" (1,27 cm), a partir de resinas poliméricas etiléni-  
cas de partida de poca rigidez, inferior a 20.000 psi  
(1.400 Kg/cm<sup>2</sup>), que comprenden copolímeros de etileno poco  
10 rígidos preparados mediante copolimerización de una mayor  
proporción de etileno con una menor proporción de monó-  
meros no iónicos copolimerizables, cuyo procedimiento se  
caracteriza porque consiste en:

15 a) combinar, preferentemente de manera continua,  
en una extruidora mezcladora y bajo la acción del calor y  
de la presión la resina polimérica de partida y un agente  
espumante volátil, para formar el fluido, donde el agente  
espumante volátil está constituido por un conjunto de un  
20 constituyente esencial I que es por lo menos un fluorcar-  
bono con un punto de ebullición normal comprendido entre  
-25° y 20°C, de 2 a 4 átomos de carbono en su estructura  
molecular y presentando un valor de la cantidad crítica  
T<sub>e</sub>-0,5V<sub>c</sub> no inferior a 125, donde T<sub>e</sub> es el punto de ebulli-  
ción normal del fluorcarbono en grados Kelvin y V<sub>c</sub> es su  
25 volumen crítico en centímetros cúbicos por mol, y un cons-  
tituyente esencial II que es por lo menos un fluorcarbono  
que tiene un punto de ebullición normal entre -40° y 5°C  
y un valor de su cantidad crítica T<sub>e</sub>-0,5V<sub>c</sub>, definida ante-  
riormente, no superior a 110, conteniendo el agente espu-  
mante mixto, por cada 100 partes en peso, de 10 a 50 par-

1 tes del constituyente fluorcarbonado II y como mínimo al-  
rededor de 75 partes de los constituyentes fluorcarbonados  
5 totales I y II y habiendo presente hasta 0,18 moles de  
dicho agente espumante mixto por cada 100 gramos de resi-  
na polimérica en el gel fluido;

b) hacer pasar el gel resultante de la etapa an-  
terior por un orificio de troquel adecuado a una zona de  
presión más baja, donde se expande para formar una masa  
celular de menor densidad, separándose el agente espumante  
10 del gel y formando burbujas gaseosas en la resina polimé-  
rica;

c) retirar de la extruidora la extrusión espu-  
mada a medida que se va formando y dejarla enfriar para en-  
durecer la resina así formada.

15 2.- Un método según la Reivindicación 1, donde  
el agente espumante mixto contiene, por cada 100 partes en  
peso, de 15 a 50 partes del constituyente fluorcarbonado II

3.- Un método según la Reivindicación 1, donde  
20 el constituyente fluorcarbonado I de la mezcla de agentes  
espumantes es 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano.

4.- Un método según la Reivindicación 1, donde  
el constituyente fluorcarbonado II de la mezcla de agentes  
espumantes es cloropentafluoretano.

25 5.- Un método según la Reivindicación 1, donde  
la resina polimérica etilénica de partida comprende un co-  
polímero constituido esencialmente por etileno y de 5 a 45%  
en peso de acetato de vinilo, calculado sobre el copolíme-  
ro.

6.- Un método según la Reivindicación 5, donde

1 el agente espumante es una mezcla de 1,2-dicloro-1,1,2,2-  
pentafluoretano y cloropentafluoretano.

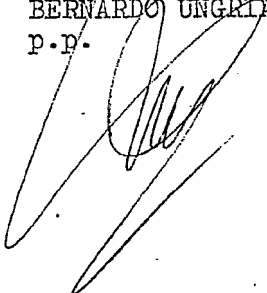
5 7.- Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-  
ta: UN METODO DE OBTENCIÓN DE ESPUMAS DE RESINAS POLÍMERI  
CAS ETILENICAS, BLANDAS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticuatro  
páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 18 de febrero 1977

BERNARDO UNGRIA  
P.D.



15

20

25

30

