

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 516**

51 Int. Cl.:
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04711381 .6**
96 Fecha de presentación: **16.02.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1594919**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2005**

54 Título: **Espuma de poliolefinas ultraflexible que contiene CPE**

30 Prioridad:
20.02.2003 EP 03100409

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2012

73 Titular/es:
NMC S.A.
ROVERT 10
4731 RAEREN/EYNATTEN, BE

72 Inventor/es:
JOB, Denis y
MAYERES, Jean-Pierre

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

ES 2 384 516 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espuma de poliolefinas ultraflexible que contiene CPE.

5 La presente invención se refiere a espumas extruidas de células abiertas de poliolefinas ultraflexibles.

Este tipo de espuma puede encontrar su utilidad como junta de estanqueidad entre dos materiales cuyas superficies son irregulares.

10 En proyectos de estanqueización, se desea disponer de un material que puede constituir una barrera para la humedad. Este material debe poder estar disponible en forma de perfil en continuo, de forma variable, y debe poseer una buena flexibilidad así como una excelente impermeabilidad al agua. Si se dispone de dicho material, el hecho de que sea espumado aporta ventajas en términos de precio y de flexibilidad. De una manera general, el material espumado se colocará (mediante cola o soldadura) sobre una superficie rígida, con formas que pueden ser
15 irregulares, y presionará, sobre la superficie sobre la cual se ha aplicado la junta, un sustrato, que aplasta parcialmente la junta, con el fin de realizar un tabicado estanco. Puede tratarse, por ejemplo, de paneles constitutivos de un techo o de paredes. Si la colocación se debe poder realizar manualmente, la fuerza que se es capaz de ejercer sobre la junta de espuma está limitada. Si la junta es demasiado rígida, la fuerza necesaria para aplastarla de manera regular entre la superficie y el sustrato fijado a continuación será insalvable.

20 Las juntas de espuma de células abiertas muy flexibles conocidas y que están adaptadas a la utilización descrita anteriormente son generalmente de naturaleza compuesta: se trata por ejemplo de espuma de células abiertas que tienen una porosidad accesible en superficie, por lo tanto sin piel externa, muy flexibles, de poliuretano, poliéster o poliéter, y que contienen un líquido de fuerte viscosidad que hace más difícil el paso de la humedad. La junta se
25 suministra pretensada en una funda de material plástico, que se retira en el momento de la aplicación. El coste de estas juntas compuestas es elevado, debido a la naturaleza de los polímeros utilizados para la espuma, al uso de un líquido específico para la impermeabilización y debido al acondicionamiento de la junta.

30 Se propone una solución técnica a este problema mediante la utilización de juntas de materiales espumados que poseen unas células abiertas y que comprenden una piel impermeable. Dichas espumas, obtenidas mediante un procedimiento de extrusión en continuo, se describen en la patente EP 405 103 y respectivamente en la patente US nº 4.931.484. Están constituidas por polietileno homopolímero, por copolímeros flexibles de polietileno, o por sus mezclas. Entre los homopolímeros, se prefiere el polietileno de baja densidad; entre los copolímeros etilénicos flexibles, se menciona el EVA, el EMA, el EEA, el EAA. El EVA constituye el copolímero flexible etilénico preferido.
35 La estructura bimodal de las células (abiertas o cerradas) se obtiene extruyendo las composiciones a por lo menos 5°C por encima de la temperatura que da lugar a una espuma de células mayoritariamente cerradas. Las espumas así obtenidas presentan unas propiedades mecánicas expresadas en forma de límite superior de compresibilidad, a saber 68.947 N/m² o por lo menos al 50% de deformación, según un proyecto de normativa ASTM "Specification for Backer Material for Use With Cold and Hot applied Joint Sealants Used with Portland Cement Concrete and Asphalt Pavement Joints". Los ejemplos citados en estas referencias describen unas espumas caracterizadas por una compresión de cómo mínimo 19.994,6 N/m² al 50% de deformación. La estructura celular se califica o bien de tamaño "mediano", o bien "fino pero con algunas células grandes presentes en el núcleo".

40 Sin embargo, las espumas descritas en las patentes EP 405 103 o US nº 4.931.484, no poseen la flexibilidad necesaria para las aplicaciones en las que se debe poder ejercer una presión razonable sin la ayuda de máquinas o de recursos humanos importantes, para comprimir la espuma entre dos paredes, por ejemplo en las situaciones de colocación manual descritas anteriormente.

45 El documento WO 02/08332 se refiere a una composición de polímero expansible que comprende: a1) un copolímero sustancialmente estadístico producido a partir de: i) uno o varios monómeros de α -olefina, y ii) uno o varios monómeros aromáticos de vinilo o de vinilideno y/o uno o varios monómeros de vinilo o de vinilideno alifáticos o cicloalifáticos de volumen estérico, y eventualmente iii) uno o varios monómeros diferentes polimerizables insaturados en etileno; o a2) un copolímero que comprende unas unidades polimerizadas de etileno y de acetato de vinilo, o a3) una combinación de los polímeros a1) y a2); y b) un polidiorganosiloxano que presenta una viscosidad de por lo menos un millón de centistokes a 25°C; y c) un agente espumante. El polidiorganosiloxano es útil para mejorar la resistencia a la abrasión de espumas que contienen el copolímero a1) sustancialmente estadístico y/o el copolímero a2) etileno/acetato de vinilo.

50 El documento EP 0 472 512 describe una composición termoplástica vulcanizada dinámicamente, que presenta una adherencia mejorada con el PVC. Las composiciones descritas comprenden a) una resina olefínica termoplástica, tal como un copolímero no elastomérico del etileno y de acetato de vinilo; b) un copolímero elastomérico de etileno y de acetato de vinilo; y c) un copolímero elastomérico, tal como un caucho halogenobutilo, EPDM, o un copolímero de una isomono-olefina y de un para-alquilestireno, pudiendo un polietileno halogenado ser incorporado asimismo en la composición.

65 El objetivo de la presente invención es realizar unas espumas que son mucho más flexibles que las del estado de la

técnica.

Este objetivo se alcanza mediante una espuma que comprende una mezcla de:

- 5 a) 5 a 85% de un homopolímero de etileno y/o un copolímero flexible de etileno fabricado mediante un procedimiento a alta presión; o de sus mezclas,
- 10 b) 5 a 85% de un homopolímero de etileno y/o de un copolímero flexible de etileno fabricado mediante un procedimiento a alta presión distinto(s) de lo(s) designado(s) en el punto a) porque debe(n) tener un punto de fusión DSC inferior en como mínimo 5°C al del (de los) polímero(s) del punto a),
- c) de 5 a 85% de polietileno clorado que posee un porcentaje de cloro comprendido entre 10 y 60%, en peso.

15 Por homopolímero de etileno, se entienden los polímeros fabricados a base de etileno, en particular el polietileno de alta densidad (HDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El homopolímero de etileno preferido es el polietileno de baja densidad (LDPE), que tiene preferentemente un índice de "Melt Flow" de 0,2 a 20, preferentemente de 0,7 a 8.

20 Los copolímeros flexibles del etileno fabricados mediante un procedimiento a alta presión son todos los sintetizados bajo alta presión, por ejemplo etileno acrilato de etilo (EEA), etileno ácido acrílico (EAA), etileno ácido metacrílico (EMAA), etileno acetato de vinilo (EVA), etileno acrilato de butilo (EBA), el etileno acrilato de metilo (EMA). El "Melt Flow Index" de estos copolímeros puede variar de 0,2 a 25, preferentemente de 0,7 a 8. Se utilizan preferentemente el EVA, el EBA o el EMA. Si además se busca una resistencia en temperatura superior, se puede partir de un homopolímero y/o de un copolímero etilénico modificados mediante injerto con silano, en combinación con un catalizador para la reticulación ulterior de la espuma final con la humedad del aire o la inmersión temporal en agua.

25 Una de las ventajas de estas espumas es que comprenden unas materias menos onerosas que las espumas compuestas sin piel externa disponibles actualmente. Las espumas según la invención poseen naturalmente una piel externa impermeable al agua.

30 Se ha descubierto, de manera inesperada, que añadiendo polietileno clorado a unas composiciones que comprenden a) un homopolímero de etileno y/o un copolímero flexible de etileno como por ejemplo el EVA, el EMA, el EBA, el EEA, el EAA y parecidos, y b) un polímero distinto de los designados en el punto a) porque debe tener un punto de fusión DSC inferior en como mínimo 5°C (preferentemente 10°C) al del copolímero del punto a), se obtiene un nuevo tipo de espuma de células abiertas que posee una flexibilidad inigualada, ayudada para ello por una estructura celular particularmente fina y regular con respecto al estado de la técnica.

35 Los valores de compresión están divididos por lo menos por dos con respecto a los obtenidos con unas espumas representativas de las patentes anteriores EP 405 103, respectivamente US nº 4.931.484.

40 Aunque mencionan la utilización de "copolímeros flexibles de etileno", las patentes anteriores EP 405 103, respectivamente US nº 4.931.484, no sugieren la utilización concomitante de CPE. En efecto, los copolímeros flexibles citados en las referencias anteriores son unos copolímeros procedentes de la polimerización en procedimiento de alta presión radicalario de monómero etileno y de co-monómeros variados (por ejemplo el acetato de vinilo, el acetato de etilo, el acrilato de butilo, el ácido acrílico), que da lugar a unas cadenas principales que tienen numerosas ramas de tipo largo. Esta morfología es muy favorable para el espumado por gaseado directo, puesto que la existencia de las ramas largas provoca un fenómeno de endurecimiento elongacional a las altas deformaciones, lo cual mejora mucho el comportamiento en el estado fundido del polímero (el "Melt Strength") y por eso mismo, su espumabilidad (posibilidad de alcanzar bajas densidades). Ahora bien, los CPE no se benefician de esta estructura de ramas largas laterales, ya que están sintetizados a partir de HDPE, que tiene una estructura fuertemente lineal y exenta de ramificaciones de tipo largo. El HDPE se trata con cloro en un procedimiento en suspensión, durante el cual se añaden unos nucleantes de crecimiento y unos agentes anti-apelmazantes: talco, carbonato de calcio, estearato de calcio. El CPE se suministra en forma de polvo que no se compacta gracias a los agentes anti-apelmazantes. Los porcentajes de cloro pueden estar comprendidos entre 10 y 60% según las aplicaciones.

55 Para explicar los resultados sorprendentes obtenidos, y a pesar de la estructura de las cadenas no ramificadas del CPE, se puede proponer la explicación siguiente: la combinación del polietileno clorado con unos polímeros ramificados de tipo homopolímero o copolímeros basados en el etileno, resulta posible por la compatibilización debida a la presencia de grupos etileno en el CPE. La espumabilidad del CPE está así soportada, y la flexibilidad del CPE, que resulta del cloro introducido de manera principalmente atáctica, mejora en gran medida la flexibilidad de la espuma. Por último, la finura y la regularidad excepcionales de las células obtenidas mejoran aún más las cualidades mecánicas. Sobre este último punto, podría parecer que como los aditivos incorporados en el curso de la cloración del HDPE están idealmente dispersados y compatibilizados en este procedimiento único de fabricación, confieren al CPE este poder nucleante particular durante el espumado, permitiendo la obtención de células muy finas y regulares, lo cual no permite de manera fácil el uso de nucleantes aportados *a posteriori* a unas

ES 2 384 516 T3

composiciones exentas de CPE.

La espuma comprende ventajosamente entre 10 y 50% de polietileno clorado y preferentemente entre 20 y 40% de polietileno clorado.

El polietileno clorado (CPE) tendrá ventajosamente entre 10 y 50% de cloro, de manera preferida de 20 a 40% de cloro, o de manera particularmente preferida de 30 a 36% de cloro. La viscosidad (DIN 54811-A/ISO/DIS 11443, 145 s^{-1} , 190°C) del CPE puede variar de 500 Pa.s a 2.500 Pa.s, preferentemente se seleccionará una viscosidad de 700 Pa.s a 1.500 Pa.s.

Según un modo de realización preferido, la mezcla puede comprender además entre 5 y 60% de polietileno metaloceno.

De manera más ventajosa, se utilizarán de 15 a 50% de polietileno metaloceno.

El polietileno metaloceno tendrá preferentemente una densidad inferior o igual a 915 kg/m^3 .

Según un modo de realización particularmente preferido, la mezcla comprenderá de 30 a 45% de polietileno metaloceno que tiene una densidad inferior o igual a 915 kg/m^3 .

Los polietilenos metalocenos que se pueden utilizar tienen una densidad comprendida entre 860 kg/m^3 y 915 kg/m^3 , lo cual les confiere unas propiedades elastoméricas (alargamiento a la ruptura particularmente elevado, superior al de los copolímeros del etileno de tipo radicalario). Los co-monómeros posibles son el buteno C_4 , el hexeno C_6 , el octeno C_8 . La cantidad y repartición del co-monómero actúan sobre la densidad del polietileno metaloceno y sobre las propiedades termomecánicas. Se pueden utilizar los polietilenos metalocenos EXACT (EXXONMOBIL, co-monómero C_4 , C_6 o C_8), ENGAGE (Dupont Dow, co-monómero C_8).

Con respecto a los copolímeros radicalarios del etileno fabricado según un procedimiento de alta presión (procedimiento radicalario) (EVA, EBA, EMA, EAA, etc.), los polietilenos metalocenos de densidad inferior o igual a 915 kg/m^3 poseen unas características mecánicas ventajosas, en particular una flexibilidad superior. Tal como lo muestran los ejemplos, las espumas fabricadas requieren una fuerza de compresión muy baja).

Para regularizar aún más la estructura celular, se pueden utilizar unos agentes nucleantes. Sin embargo, el uso de nucleantes "pasivos" como por ejemplo el talco, el carbonato de calcio, la sílice o el estearato de calcio, no proporcionan -en ciertas condiciones- una estructura celular suficientemente homogénea: subsisten a veces unas células exageradamente grandes en el núcleo de la espuma, allí donde el flujo es el más caliente, lo cual favorece el fenómeno de coalescencia. Por el contrario, se ha descubierto que el uso de agentes nucleantes "activos", como las combinaciones de bicarbonato de sosa y/o de ácido cítrico disponibles en el mercado ("HYDROCEROL" de CLARIANT, "SAFOAM" de REEDY, "TRACEL" de TRAMACO, y similares), que liberan gas al descomponerse bajo la acción de la temperatura durante la utilización, permite minimizar aún más este fenómeno y obtener una estructura celular particularmente fina y regular en toda la sección de la espuma. Estos agentes "activos" están disponibles en forma de mezclas maestras (masterbatch), en base a la resina adecuada (polietileno, copolímero de etileno, polietileno metaloceno, etc.). Preferentemente, se utilizan conjuntamente los agentes nucleantes "pasivos" como los citados anteriormente y unos agentes nucleantes "activos" para optimizar la estructura celular y el coste de la formulación, siendo los agentes nucleantes "activos" generalmente más caros que los agentes nucleantes "pasivos". La dosificación de estos nucleantes se adaptará según la estructura celular deseada. Se utilizan generalmente de 0,1 a 10% en peso de agentes nucleantes activos, que incluyen o no los nucleantes pasivos definidos anteriormente.

Se pueden utilizar otros aditivos con el fin de alcanzar unas propiedades particulares para la espuma. Se pueden citar, entre otros, los anti-fuego, los agentes antiestáticos, los agentes estabilizantes de volumen, los pigmentos, los absorbentes-reflectantes de infrarrojos, los anti-UV, los antioxidantes, conocidos por el experto en la materia.

Preferentemente, la espuma se caracteriza porque comprende además los aditivos y adyuvantes habituales, seleccionados de entre el grupo constituido por los agentes de control de estabilidad dimensional, por los agentes antiestáticos, por los pigmentos, por los antioxidantes, por los anti-UV, por los lubricantes, por los agentes anti-fuego, y por los pigmentos reflectantes/absorbentes de infrarrojos.

Se pueden añadir asimismo unos agentes que mejoran la procesabilidad: fluoroelastómeros, ceras de poliolefinas, ceras oxidadas de poliolefinas.

Los gases que se pueden utilizar para el espumado en gaseado directo son conocidos por el experto en la materia; se trata de manera general de compuestos orgánicos volátiles, que tienen un punto de ebullición (a 1 atmósfera) inferior al punto de fusión de la resina de base. Por ejemplo, los hidrocarburos alcanos, los HFC, el CO_2 , los gases de la atmósfera (CO_2 , N_2 , Ar, para aportar de la mezcla de polímeros definida anteriormente). Entre estos productos, los alcanos son los agentes de hinchamiento físicos preferidos, especialmente los alcanos de C_3 y C_4 . Más

particularmente, se utiliza el isobutano.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de espuma en extrusión mediante inyección directa de gas. Este procedimiento comprende las etapas siguientes:

- a) dosificar los constituyentes, premezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de una extrusora;
- b) plastificar la mezcla mediante calentamiento a alta temperatura del cilindro y mezclar mediante el tornillo para fundir totalmente la masa y homogeneizarla;
- c) inyectar en el cilindro un gas de espumado en el sitio en el que la viscosidad de la mezcla es la más apropiada;
- d) homogeneizar la masa + el gas;
- e) enfriar la masa: últimas zonas del cilindro más frías, sección de enfriamiento estático, homogeneización;
- f) extruir a través de una hilera, controlada en temperatura, que tiene una sección de forma predefinida según la aplicación final de la espuma, sufriendo la masa una caída importante de presión que provoca la formación de burbujas de gas, provocando la formación de la espuma al aire libre;
- g) enfriar, estirar y guiar la espuma.

La espuma extruida es guiada por una estiradora prácticamente sin tensión, en una sección de enfriamiento (aire o agua o los dos) para fijar la estructura deseada. El procedimiento de espumado puede estar caracterizado además porque durante la etapa g), la espuma está pinzada.

La extrusora puede ser una extrusora de simple tornillo, de doble tornillo co-rotativo o contra-rotativo.

La temperatura de extrusión de la mezcla en hilera será adaptada por el experto en la materia con el fin de obtener la consistencia requerida del producto espumado. Esto significa que es preciso obtener una temperatura en la hilera más elevada que la temperatura que llevaría a la formación de células cerradas. Como la mezcla de polímeros tiene unos puntos de fusión diferentes, favorece la obtención de células mayoritariamente abiertas en el seno de la espuma, a una temperatura más elevada. Sin embargo, se aconseja realizar un temple de la superficie de la espuma inmediatamente después de la salida de la hilera al aire libre, con el fin de constituir una capa perimétrica de células cerradas. Esto permite evitar el hundimiento de la masa espumada, que es más débil mecánicamente debido a la temperatura de extrusión voluntariamente más elevada que para la obtención de espumas de células mayoritariamente cerradas.

Es posible fabricar unas espumas a partir de las composiciones de la presente invención de formas múltiples: perfilados redondos, cuadrados, formas irregulares, cóncavas o convexas, etc. Basta con extruir la mezcla polímeros + gas a través de una hilera que tiene el diseño y la forma requeridos para dar la forma final expandida deseada.

Para unas formas huecas, se utilizará un punzón y una hilera con el fin de realizar el cuerpo hueco, rodeando la mezcla de polímero + gas el punzón en el estado fundido, para solidificarse una vez que está enfriándose al aire libre.

Sin embargo, se ha constatado que en el caso de perfiles huecos y en particular para tubos redondos, las composiciones de la presente invención dan lugar a unas espumas tan flexibles que, una vez formado el tubo de espuma, se hunde bajo su propio peso. Disminuyendo la temperatura de la masa polímero + gas a la salida del cilindro, se puede restablecer la redondez del tubo pero las células están entonces claramente más cerradas, y se pierde el beneficio de estas composiciones. Se ha descubierto que, de manera inesperada, pinchando juiciosamente el tubo de espuma en el sitio adecuado de su enfriamiento, el tubo se estabiliza y se vuelve perfectamente redondo. Se propone una explicación, a saber que el hecho de aprisionar aire en el interior del tubo, combinado con la difusión del agente de espumado, mantiene una sobrepresión hidrostática que se equilibra restableciendo la forma natural del tubo. Una vez enfriada convenientemente la espuma, se puede relajar el pinzado y el tubo se forma perfectamente.

Los ejemplos siguientes ilustran claramente las propiedades ventajosas de las espumas obtenidas con las composiciones de la presente invención, con respecto a espumas que tienen unas composiciones representativas del estado de la técnica.

Ejemplo 1 comparativo

Una espuma representativa del estado de la técnica mencionada se obtiene extruyendo la mezcla que comprende:

- 70 partes en peso de LDPE (densidad 929 kg/m³, MFI=8);

- 30 partes en peso de resina EVA (MFI=2 g/10 min., 18% de acetato de vinilo);
- 5 □ 2,2 partes en peso de un "masterbatch" antiestático con 70% de monoestearato de glicerol ATMER 122 (ICI) en 30% de EVA;
- 2 partes en peso de un "masterbatch" con 25% de talco en LDPE;
- 10 □ 0,2 partes en peso de "masterbatch" de color negro.

La espuma se extruye a través de una hilera rectangular, a 10 kg/h de caudal de polímeros, con 1,05 kg de isobutano/h. La temperatura de la masa polímero + gas a la salida del cilindro es de 113°C y la espuma pasa por un anillo que sopla aire, colocado directamente después de la formación de la espuma al aire libre, para fijar la superficie exterior de la espuma. La densidad es de 27 kg/m³ y el perfil es un rectángulo de 14x9mm, que tiene ±250 células/cm². Hay células más grandes localizadas en el centro de la espuma. La espuma es de células abiertas con una piel exterior y presenta una cierta flexibilidad.

Ejemplo 2 comparativo

20 Una segunda espuma representativa del estado de la técnica mencionado se obtiene extruyendo la mezcla que comprende:

- 70 partes en peso de LDPE (densidad 929 kg/m³, MFI=8);
- 25 □ 30 partes en peso de resina EVA (MFI=2 g/10 min., 18% de vinilacetato);
- 1,5 partes en peso de un "masterbach" lubricante con 90% de estearamida/palmitamida ADMID HT (AKZO) en 10% de EVA;
- 30 □ 1,5 partes en peso de un "masterbach" con 25% de talco en LDPE;
- 0,5 partes en peso de "masterbach" de color negro.

35 La espuma se extruye a través de una pequeña hilera cuadrada, a 10 kg/h de caudal de polímeros, con 1,26 kg de isobutano/h. La temperatura de la masa polímero + gas a la salida del cilindro es de 113,9°C y la espuma pasa por un anillo que sopla aire, colocado directamente después de la formación de la espuma al aire libre, para fijar la superficie exterior de la espuma. La densidad es de 27 kg/m³ y el perfil es un rectángulo de 8x8 mm, que tiene ± 450 células/cm². La espuma es de células abiertas con una piel exterior y presenta una flexibilidad mejorada, gracias al tamaño celular más fino como media. Presenta unas células más grandes localizadas en el centro de la espuma.

Ejemplo 3

Una espuma de composición nueva que ilustra la invención se prepara con la composición siguiente:

- 45 □ 35 partes en peso de resina EBA (MFI=1 g/10 min., 7% de acrilato de butilo);
- 30 partes en peso de resina EVA (MFI=2 g/10 min., 18% de acetato de vinilo);
- 50 □ 35 partes en peso de polietileno clorado TYRIN 3611P (DuPont Dow Elastomères Plaquemine (US), 36% de cloro, viscosidad de 800 Pa.s);
- 2,2 partes en peso de un "masterbatch" antiestático con 70% de monoestearato de glicerol ATMER 122 (ICI) en 30% de EVA;
- 55 □ 0,2 partes en peso de "masterbatch" de color negro.

60 La espuma se extruye a través de la hilera rectangular del ejemplo comparativo nº 1, a 10 kg/h de caudal de polímeros, con 1,08 kg de isobutano/h. La temperatura de la masa de polímero + gas a la salida del cilindro es de 101,1°C y la espuma pasa por un anillo que sopla aire, colocado directamente después de la formación de la espuma al aire libre, para fijar la superficie exterior de la espuma. La densidad es de 29 kg/m³ y el perfil es un rectángulo de 13x8,2 mm, que tiene ±600 células/cm². La espuma es de células abiertas con una piel exterior y presenta una flexibilidad muy superior, no sólo debido al tamaño celular más fino como media, sino sobre todo gracias a la incorporación dle CPE y a la sustitución del polietileno LDPE por el copolímero EBA. Las células son notablemente uniformes en toda la sección.

Ejemplo 4

Una espuma de composición nueva que ilustra la invención se prepara con la composición siguiente:

- 5 25 partes en peso de resina EBA (MFI=1 g/10 min., 7% de acrilato de butilo);
- 30 partes en peso de resina EVA (MFI=2 g/10 min., 18% de acetato de vinilo);
- 10 25 partes en peso de polietileno clorado TYRIN 3611P (DuPont Dow Elastomères Plaquemine (US), 36% de cloro, viscosidad de 800 Pa.s);
- 20 partes en peso de polietileno metaloceno EXACT 8203 (DEXPLASTOMERS, densidad de 882 kg/m³, MFI=3 g/10 min.);
- 15 2,2 partes en peso de un "masterbatch" antiestático con 70% de monoestearato de glicerol ATMER 122 (ICI) en 30% de EVA;
- 0,2 partes en peso de "masterbatch" de color negro.

20 La espuma se extruye a través de la hilera rectangular del ejemplo comparativo nº 1, a 10 kg/h de caudal de polímeros, con 1,41 kg de isobutano/h. La temperatura de la masa polímero + gas a la salida del cilindro es de 98,8°C y la espuma pasa por un anillo que sopla aire, colocado directamente después de la formación de la espuma al aire libre, para fijar la superficie exterior de la espuma. La densidad es de 25 kg/m³ y el perfil es un rectángulo de 15x13 mm, que tiene ±600 células/cm². La espuma es de células abiertas con una piel exterior y presenta una sorprendente flexibilidad. Las células son notablemente uniformes sobre toda la sección. La fuerza de compresión (N/mm²) según ISO 3386/1 y /2 es muy inferior a la necesaria en el caso de los ejemplos comparativos 1 y 2.

Tabla 1: Valor de compresión (N/mm²) según ISO 3386/1 y /2:

Deformación impuesta	1	2	3	4
10%	7643		2667	1235
20%	12259	8342	4750	2090
30%	16161	11700	6583	2821
40%	19545		7792	3551
50%	23866	19742	9458	4701
60%	32304		13375	6581

30 **Ejemplo 5**

Una espuma de composición nueva que ilustra la invención se prepara con la composición siguiente:

- 35 15 partes en peso de resina EBA (MFI=1 g/10 min., 7% de acrilato de butilo)
- 50 partes en peso de resina EVA (MFI=0,3 g/10 min., 14% de acetato de vinilo)
- 40 35 partes en peso de polietileno clorado TYRIN 3611P (DuPont Dow Elastomères Plaquemine (US), 36% de cloro, viscosidad de 800 Pa.s);
- 2,2 partes en peso de un "masterbatch" antiestático con 70% de monoestearato de glicerol ATMER 122 (ICI) en 30% de EVA
- 45 0,2 partes en peso de "masterbatch" de color negro.

50 La espuma se extruye a través de una redonda de 12 mm de abertura, a 60 kg/h de caudal de polímeros, con 5,58 kg de isobutano/h. La temperatura de la masa polímero + gas a la salida del cilindro es de 100,0°C y la espuma pasa por un anillo que sopla aire, colocado directamente después de la formación de la espuma al aire libre, para fijar la superficie exterior de la espuma. La densidad es de 38 kg/m³ y el perfil es una junta redonda de ± 65 mm de diámetro, que tiene ±500 células/cm². La espuma es de células abiertas con una piel exterior, y presenta una flexibilidad inhabitual para este tamaño de espuma. Las células son notablemente uniformes sobre toda la sección.

REIVINDICACIONES

1. Espuma extruida de células abiertas que comprende una mezcla de
- 5 a) 5 a 85% de un homopolímero de etileno y/o de un copolímero fabricado mediante un procedimiento a alta presión; o de sus mezclas;
- b) 5 a 85% de un homopolímero de etileno y/o de un copolímero flexible de etileno fabricado mediante un procedimiento a alta presión o de sus mezclas, distinto(s) de lo(s) designado(s) en el punto a) porque debe(n) tener un punto de fusión DSC inferior en por lo menos 5°C al del (de los) polímero(s) del punto a),
- 10 c) de 5 a 85% de polietileno clorado que posee un porcentaje de cloro comprendido entre 10 y 60% en peso.
2. Espuma según la reivindicación 1, caracterizada porque el punto de fusión DSC entre el (los) polímero(s) en b) es inferior en como mínimo 10°C al del (de los) polímero(s) del punto a).
- 15 3. Espuma según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque comprende entre 10 y 50% de polietileno clorado y preferentemente entre 20 y 40% de polietileno clorado.
- 20 4. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además entre 5 y 50% de polietileno metaloceno.
5. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende entre 15 y 50% de polietileno metaloceno.
- 25 6. Espuma según la reivindicación 5 ó 6, caracterizada porque el polietileno metaloceno tiene una densidad inferior a 915 kg/m³.
7. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende entre 0,1 y 10% en peso de agentes nucleantes.
- 30 8. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además los aditivos y adyuvantes habituales, seleccionados de entre el grupo constituido por los agentes de control de la estabilidad dimensional, por los agentes antiestáticos, por los pigmentos, por los antioxidantes, por los anti-UV, por los lubricantes, por los agentes antifuego, y por los pigmentos reflectantes/absorbentes de infrarrojos.
- 35 9. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero flexible de etileno fabricado mediante un procedimiento a alta presión se selecciona entre el grupo constituido por el etileno acrilato de etilo (EEA), por el etileno ácido acrílico (EAA), etileno ácido metacrílico (EMAA), el etileno acetato de vinilo (EVA), el etileno acrilato de butilo (EBA), el etileno acrilato de metilo (EMA).
- 40 10. Junta de estanqueidad que comprende una espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Procedimiento fabricación de espuma extruida de células abiertas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- 45 a) dosificar los constituyentes, premezclados o dosificados individualmente, en la alimentación de una extrusora;
- b) plastificar y mezclar los constituyentes a alta temperatura para fundir y homogeneizar los constituyentes;
- 50 c) inyectar un gas de espumado;
- d) homogeneizar los constituyentes y el gas;
- 55 e) enfriar la masa;
- f) extruir al aire libre a través de una hilera, controlada en temperatura, que tiene una sección de forma predefinida, provocando la formación de la espuma;
- 60 g) enfriar, estirar y guiar la espuma así formada.
12. Procedimiento de fabricación de espuma extruida de células abiertas según la reivindicación 11, caracterizado porque durante la etapa g), se pinza la espuma.