

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 220**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2001 E 01909185 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 1274779**

54 Título: **Preparación de una espuma acústica macrocelular**

30 Prioridad:

17.03.2000 US 190717 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.11.2014

73 Titular/es:

**SEALED AIR CORPORATION (US) (100.0%)
200 Riverfront Boulevard
Elmwood Park, NJ 07407 , US**

72 Inventor/es:

**SUBRAMONIAN, SURESH;
BURGUN, SANDRINE y
PARK, CHUNG, P.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 518 220 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

Preparación de una espuma acústica macrocelular

5 ANTECEDENTES DE LA PRESENTE INVENCION

Las espumas y los artículos espumados suelen emplearse en sistemas acústicos para absorber y aislar el ruido. Las espumas de este tipo se desarrollaron para diferentes segmentos de mercado (electrodomésticos, automoción, edificación y construcción, etc.) donde a menudo hay que cumplir ciertas prestaciones acústicas y las pertinentes normas de ensayos de resistencia al fuego. Para conseguir la calificación ignífuga deseada suelen incorporarse diversos retardantes de llama a las formulaciones de resina para espumación. Por desgracia los típicos retardantes de llama y otros aditivos incorporados a la formulación causan muchos problemas de espumación. Los retardantes de llama producen una mala estructura celular y el colapso de la celda por el efecto que tienen en la viscosidad del gel polimérico y en la consistencia del producto fundido. Los retardantes de llama también actúan como agentes nucleantes durante el proceso de espumación, proporcionando puntos adicionales de nucleación que dan lugar a la formación de un gran número de celdas pequeñas de características variables. Desafortunadamente la espuma de celda pequeña no tiene tanto poder de absorción acústica como la espuma de celda grande.

La patente U.S. nº 4,277,569 revela la preparación de espumas poliolefinicas retardantes de llama para aislamiento térmico y relleno. Sin embargo esta patente no describe espumas macrocelulares, con o sin retardantes de llama, para aplicaciones acústicas ni su preparación.

La solicitud de patente conexas U.S. nº de serie 60/178,516, presentada el 19 de enero de 2000 a nombre de Martin Reimers y otros, revela la composición de espumas macrocelulares que sirven para regular el sonido y un proceso para elaborarlas. La solicitud de patente conexas U.S. nº de serie 60/168844, presentada el 3 de diciembre de 1999 a nombre de Bharat Chaudhary y otros, revela el uso de retardantes de llama y agentes sinérgicos en la preparación de artículos fabricados a partir de interpolímeros de etileno y estireno sustancialmente aleatorios y sus mezclas.

La patente US-A-4 277 569 se refiere a una espuma retardante de llama de baja densidad para usar en tapicería, aislamiento térmico y similares, que comprende una mezcla espumable formada por un polímero, un óxido de antimonio y un compuesto halogenado.

La patente WO-A-97/27958 describe composiciones poliolefinicas espumables, las cuales incluyen al menos un compuesto que es un éster parcial de ácido graso con poliol y al menos un compuesto elegido del grupo formado por alquil-aminas superiores, amidas de ácido graso y/o ésteres completos de ácidos grasos superiores.

La patente WO-A-96/11097 revela un proceso para elaborar una estructura de polímero termoplástico espumada con un agente de soplado que lleva agua, a) calentando el polímero hasta formar una masa fundida; b) incorporando al polímero fundido un retardante de llama alifático bromado; c) agregando y mezclando con el polímero fundido un primer agente de soplado para formar un primer gel espumable; d) enfriando el primer gel espumable hasta una temperatura de espumación adecuada; e) agregando y mezclando con el primer gel espumable enfriado un segundo agente de soplado que lleva agua, para un segundo gel espumable; f) opcionalmente enfriando más el segundo gel espumable hasta una temperatura de espumación adecuada, y g) extruyendo el segundo gel espumable a través de una matriz, para formar una estructura espumada. Además se revela un aparato para hacer la estructura espumada.

No obstante, para un mercado importante aún se necesita una espuma de celda grande acústicamente activa, con buen retardo de llama. Esta descripción revela una composición y un método de preparación de este tipo de espuma acústica macrocelular que posee buenas propiedades ignífugas y acústicas y que sirve para varias aplicaciones comerciales. La clave de la presente invención consiste en elegir una composición espumante de baja nucleación, combinada con un retardante de llama escogido, y extruir la formulación a una presión específica en la matriz. Las formulaciones están basadas en una o más resinas homopoliméricas de etileno o α -olefina o en sus mezclas. La formulación incluye opcionalmente un segundo componente polimérico, agentes para aumentar el tamaño de celda y compuestos orgánicos o inorgánicos sinérgicos con el retardante de llama.

55 BREVE RESUMEN DE LA PRESENTE INVENCION

Un aspecto de la presente invención es una espuma acústica macrocelular que comprende:

- A) uno o más homopolímeros de etileno, uno o más polímeros de α -olefina C₃-C₂₀ o una combinación de ellos;
- B) uno o más retardantes de llama halogenados;
- C) opcionalmente uno o más polímeros distintos de los del componente A; y
- D) opcionalmente uno o más compuestos sinérgicos con los retardantes de llama; de modo que la espuma tenga un tamaño medio de celda, según la norma ASTM D3576, comprendido en el intervalo de 3 mm hasta 15 mm y, para un espesor de 35 mm, un coeficiente medio de absorción del sonido superior a 0,15 medido según la norma ASTM E1050 a 250, 500, 1000 y 2000 Hz.

También se revela un proceso para elaborar espuma acústica macrocelular como las descritas abajo, que consiste en someter un gel espumable - formado por al menos un agente de soplado y al menos una composición de resina polimérica - a una presión en el molde mayor que la presión crítica de preespumación en el mismo, pero menor o igual al cuádruple de dicha presión crítica de preespumación.

Otro aspecto de la presente invención son espumas acústicas macrocelulares que se pueden obtener o preparar mediante el proceso arriba citado de la presente invención, en concreto aquellas que comprenden:

A) uno o más homopolímeros de etileno, uno o más polímeros de α -olefina C₃-C₂₀ o una combinación de ellos;

B) uno o más retardantes de llama halogenados;

C) opcionalmente uno o más polímeros distintos de los del componente A; y

D) opcionalmente uno o más compuestos sinérgicos con los retardantes de llama; de modo que la espuma tenga un tamaño medio de celda, según la norma ASTM D3576, comprendido en el intervalo de 3 mm hasta 15 mm y, para un espesor de 35 mm, un coeficiente medio de absorción del sonido superior a 0,15 medido según la norma ASTM E1050 a 250, 500, 1000 y 2000 Hz, ya sea tal cual o preferiblemente en forma de mamparas de oficina, desacopladores de automoción, aislamiento acústico para aparatos electrodomésticos, paneles de insonorización o pantallas acústicas de maquinaria.

Otro aspecto de la presente invención es el método de usar dicha espuma acústica macrocelular como material de absorción o aislamiento acústico, sobre todo en entornos donde se requiere ignifugación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

Definiciones

Todas las referencias a elementos o metales pertenecientes a un determinado grupo se refieren a la tabla periódica de los elementos publicada y registrada por CRC Press, Inc., 1989. Cualquier referencia al grupo o grupos también corresponde a la reflejada en esta tabla periódica de los elementos, utilizando el sistema IUPAC de numeración de los grupos.

Cualquier valor numérico indicado aquí incluye todos los valores, desde el inferior hasta el superior, en incrementos de una unidad, suponiendo que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Por ejemplo, si se enuncia que la cantidad de un componente o de un valor de una variable del proceso tal como temperatura, tiempo y similar está comprendida por ejemplo entre 1 y 90, preferiblemente entre 20 y 80, con mayor preferencia entre 30 y 70, significa que valores tales como 15 hasta 85, 22 hasta 68, 43 hasta 51, 30 hasta 32, etc. están expresamente incluidos en esta exposición. Para valores inferiores a uno se considera 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 como unidad correcta. Estas cifras son solo ejemplos de lo específicamente dispuesto y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto mencionado se consideran expresamente enunciadas de manera similar en esta solicitud.

El término "retardante de llama" se usa aquí para indicar un compuesto o mezcla de compuestos cualesquiera que pueden contener halógeno e imparten resistencia al fuego a las composiciones de la presente invención.

El término "compuesto sinérgico con retardantes de llama" se emplea en este caso para referirse a los compuestos inorgánicos u orgánicos que incrementan la efectividad de los retardantes de llama, en particular de los retardantes de llama halogenados.

El término "interpolímero" se utiliza aquí para referirse a un polímero que se obtiene polimerizando al menos dos monómeros diferentes para elaborarlo. Incluye copolímeros, terpolímeros, etc.

El término "espuma acústica macrocelular" se usa aquí para indicar una espuma que tiene un tamaño medio de celda según ASTM D3576 de 3 mm hasta 15 mm, preferiblemente de 3 mm hasta 10 mm, con mayor preferencia de 4 mm hasta 8 mm y, para un espesor de 35 mm, un coeficiente medio de absorción del sonido superior a 0,15, preferiblemente superior a 0,20, con mayor preferencia superior a 0,25 y sobre todo superior a 0,30 (medido según la norma ASTM E1050 a 250, 500, 1000 y 2000 Hz).

El término "presión crítica de preespumación en la matriz" se determina mejor empíricamente observando el proceso de espumación y se define como la presión mínima a la cual se oye crepitar en la matriz y la espuma resultante adquiere una superficie rugosa debido a la nucleación y expansión prematura de la espuma dentro del labio de la matriz.

Preparación de espumas

Sobre los procesos de elaboración de estructuras espumadas de polímeros etilénicos y su transformación puede encontrarse una información excelente en C. P. Park. "Polyolefin Foam", capítulo 9, Handbook of Polymer Foams

and Technology [*Manual de espumas y tecnología de polímeros*], editado por D. Klempler y K. C. Frisch, editorial Hanser, Munich, Viena, Nueva York, Barcelona (1991), la cual se incorpora aquí como referencia.

La mayor parte del presente proceso de elaboración de la espuma macrocelular consiste en una extrusión normal. La espuma se prepara ventajosamente calentando un material polimérico de etileno para formar una masa fundida o plastificada de polímero, incorporándole un agente de soplado para formar un gel espumable y extruyendo el gel a través de una matriz para formar el producto espumado. Antes de la mezcla con el agente de soplado el material polimérico se calienta a una temperatura igual o superior a su temperatura de transición vítrea o punto de fusión. El agente de soplado se incorpora o mezcla opcionalmente con el material polimérico fundido por cualquier medio conocido del estado técnico, como por ejemplo una extrusora, un mezclador, un agitador o análogo. El agente de soplado se mezcla con el material polimérico fundido a una presión elevada suficiente para evitar una expansión sustancial del material polimérico fundido y dispersar ventajosamente en el mismo de forma homogénea el agente de soplado. Opcionalmente se incorpora un agente de nucleación, agregándolo al polímero fundido o mezclándolo en seco con el material polimérico antes de su plastificación o fusión. El gel espumable suele enfriarse hasta una temperatura más baja para optimizar las características físicas de la estructura espumada. Luego el gel es extruido o conducido a través de una matriz de forma deseada, hacia una zona de presión reducida o baja, a fin de formar la estructura espumada. La zona de baja presión se encuentra a una presión menor que aquella a la cual se mantiene el gel espumable antes de extruirlo a través de la matriz. La baja presión puede ser superior o inferior (vacío) a la atmosférica, pero preferiblemente está al nivel de la presión atmosférica.

No obstante, lo crítico del proceso según la presente invención es que la preparación de la espuma macrocelular implica el uso de una baja presión de extrusión en la matriz, que es superior a la presión crítica de preespumación en la matriz, pero solo hasta el cuádruple, preferiblemente el triple, con mayor preferencia el doble de dicha presión crítica.

El intervalo de la presión crítica de preespumación en la matriz se puede estimar partiendo de un cálculo basado en los datos de solubilidad del agente de soplado en el polímero fundido en función de la temperatura y la presión. Para la interpolación o la extrapolación se puede utilizar la ecuación de Flory-Huggins o las ecuaciones de Eyring y Henry. La teoría de Flory-Huggins proporciona una relación implícita de la solubilidad como función de la temperatura y de la presión y requiere un procedimiento resolutivo de prueba y error.

La ecuación de Eyring y la ecuación de Henry proporcionan una relación explícita de la solubilidad como función de la temperatura y de la presión, que es más fácil de implementar. La solubilidad del isobutano (y de otros agentes de soplado) en polietileno de baja densidad como función de la temperatura y la presión ha sido experimentalmente determinada por B.I. Chaudhary & A.I. Johns y registrada en el *Journal of Cellular Plastics*, volumen 34, número 4, páginas 312-328 (1998). Los datos experimentales son presentados a tres temperaturas: 145°C, 160°C y 200°C. Usando las ecuaciones abajo descritas se predice la curva de solubilidad a 108°C (temperatura de espumación) y la presión correspondiente a la solubilidad del 9% (en peso), es decir 90 mg/g de polímero, se lee como la presión crítica de preespumación.

A presión constante la ecuación de Eyring se expresa como

$$S = S_0 \cdot \exp(-\Delta H/RT)$$

donde S es la solubilidad del gas a la temperatura dada, S_0 es la solubilidad en las condiciones de referencia, ΔH es la entalpía y T la temperatura en K.

A temperatura constante la ecuación de Henry se expresa como

$$p = K \cdot S$$

donde p es la presión parcial del gas, K es una constante y S la solubilidad.

A una presión dada, la solubilidad a cualquier temperatura del gas en el producto fundido se calcula a partir de las solubilidades a dos temperaturas experimentales. Así, la solubilidad a 108°C (temperatura de espumación) y, por ejemplo, 40 bar se puede calcular a partir de las solubilidades a, por ejemplo, 145°C y 160°C a 40 bar mediante la ecuación de Eyring.

Conociendo la solubilidad a 108°C y, por ejemplo, 40 bar se puede utilizar la ecuación de Henry para calcular la presión correspondiente a la solubilidad del isobutano al 9% en peso en polietileno. Esta es la presión mínima para mantener el isobutano disuelto en el polímero fundido y por tanto la presión crítica de preespumación en la matriz.

A causa de la dispersión de los datos experimentales, la extrapolación a 108°C dio varios valores de presión crítica de preespumación en la matriz, dependiendo de los datos numéricos elegidos. Por lo tanto la presión crítica de preespumación en la matriz obtenida por extrapolación de los datos experimentales no es fiable. Por consiguiente se recomienda que el procedimiento experimental citado en la referencia se use para generar la curva de solubilidad a

108°C y la presión correspondiente a la solubilidad de 9 partes por cien de isobutano al se determine directamente sin extrapolar, para obtener la presión crítica de preespumación en la matriz.

5 La presión crítica de preespumación en la matriz se determina bien experimentalmente para las formulaciones que además de los componentes poliméricos llevan aditivos tales como retardantes de llama, compuestos sinérgicos y agentes para aumentar el tamaño de celda. Esto se consigue normalmente preparando espumas a varias presiones de preespumación en la matriz y determinando el efecto de los cambios de presión en el tamaño y en el aspecto de las celdas de la espuma. Por debajo de la presión crítica de preespumación en la matriz empeora bruscamente la calidad de la espuma, se observa una piel áspera sobre la espuma debido a la rotura de las celdas superficiales y
10 suele oírse un ruido crepitante en la matriz, producido por la rápida desgasificación del agente de soplado. Cuando la presión en la matriz es demasiado alta, la espuma tiende a nuclearse considerablemente disminuyendo el límite superior de tamaño de celda, lo cual corresponde típicamente a un valor de hasta el cuádruple de la presión crítica de preespumación en la matriz.

15 En otro aspecto de la presente invención la estructura espumada resultante se forma opcionalmente por extrusión de hilos de material polimérico de etileno fundido, a través de una matriz de múltiples orificios, siendo la presión de extrusión mayor que la presión crítica de preespumación en la matriz, pero solo hasta el cuádruple, preferiblemente hasta el triple y con mayor preferencia hasta el doble de dicha presión crítica. Los orificios están dispuestos de forma que haya contacto entre los chorros adyacentes de material fundido extruido durante el proceso de espumación y las superficies en contacto se adhieran suficientemente produciendo una estructura espumada unitaria. Los chorros de material fundido extruido que salen de la matriz adquieren la forma de hilos o perfiles, idealmente espumados, que se aglutinan y adhieren entre sí formando una estructura unitaria. Es conveniente que los hilos o perfiles individuales aglutinados permanezcan unidos en forma de una estructura unitaria, para evitar su deslaminación bajo tensiones producidas al preparar, moldear y utilizar la espuma. En las patentes U.S. nº 3,573,152 y 4,824,720, incorporadas
20 aquí como referencia, se puede ver aparatos y métodos para producir estructuras espumadas en forma de hilos aglutinados.

Como alternativa la estructura espumada resultante se forma convenientemente acumulando procesos de extrusión, tal como puede verse en la patente U.S. nº 4,323,528, la cual se incorpora aquí como referencia. En este proceso se preparan estructuras espumadas de baja densidad con una sección lateral de gran superficie: 1) conformando a presión un gel del material polimérico de etileno y un agente de soplado a una temperatura a la cual la viscosidad del gel sea suficiente para retener el agente de soplado cuando se deja expandir el gas; 2) extruyendo el gel hacia una zona de retención mantenida a una temperatura y presión que no deja espumar el gel, de manera que la zona de retención tiene una matriz de salida con un orificio que se abre hacia una zona de menor presión, en la cual se
30 espuma el gel, y una compuerta que puede abrirse y cierra el orificio de la matriz; 3) abriendo periódicamente la compuerta; 4) aplicando prácticamente al mismo tiempo una presión mecánica mediante un émbolo móvil sobre el gel, para eyectarlo desde la zona de retención, a través del orificio, hacia la zona de menor presión, a una velocidad superior a la que haga posible una espumación considerable en el orificio de la matriz e inferior a la que produzca irregularidades importantes en el área de la sección o en la forma; y 5) permitiendo que el gel eyectado se expanda sin restricciones en al menos una dimensión, para producir la estructura espumada, y 6) de modo que la presión de extrusión sea superior a la presión crítica de preespumación en la matriz, pero solo pueda llegar hasta el cuádruple, preferiblemente hasta el triple y con mayor preferencia hasta el doble de dicha presión crítica.

45 Como agentes de soplado adecuados para obtener la estructura espumada sirven los de tipo inorgánico, orgánico y químico. Los agentes de soplado inorgánicos idóneos incluyen dióxido de carbono, nitrógeno, argón, agua, aire y helio. Los agentes de soplado orgánicos comprenden hidrocarburos alifáticos de 1-6 átomos de carbono, alcoholes alifáticos de 1-3 átomos de carbono, e hidrocarburos alifáticos total y parcialmente halogenados de 1-4 átomos de carbono. Los hidrocarburos alifáticos incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano y análogos. Los alcoholes alifáticos comprenden metanol, etanol, n-propanol e isopropanol. Los hidrocarburos alifáticos total y parcialmente halogenados incluyen los fluorados, clorados y clorofluorados. Como ejemplos de hidrocarburos fluorados cabe citar fluoruro de metilo, perfluorometano, fluoruro de etilo, 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano, difluorometano, perfluoroetano, 2,2-difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, perfluoropropano, difluoropropano, perfluorobutano, perfluorociclobutano. Los hidrocarburos parcialmente halogenados, clorados y clorofluorados, útiles para la presente invención incluyen cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124). Los hidrocarburos clorofluorados totalmente halogenados comprenden tricloromonofluorometano (CFC-11), diclorodifluorometano (CFC-12), triclorotrifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-trifluoroetano, pentafluoroetano, diclorotetrafluoroetano (CFC-114), cloroheptafluoropropano y diclorohexafluoropropano.
55 Los agentes de soplado químicos incluyen azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, azodicarboxilato bórico, N,N'-dimethyl-N,N'-dinitrosotereftalamida y bencenosulfonhidrazida, 4,4-oxibencen-sulfonil-semicarbazida, p-toluen-sulfonil-semicarbazida y trihidrazino-triazina. Los agentes de soplado preferidos comprenden propano, n-butano, isobutano, HCFC-142b, HFC-152a, dióxido de carbono y mezclas de los anteriores.

La cantidad de agente de soplado incorporado al material polimérico fundido para producir un gel espumante suele ser de 0,2 hasta 5,0, preferiblemente de 0,5 hasta 3,0 y con mayor preferencia de 1,0 hasta 2,50 moles gramo por kilo de polímero. Sin embargo estos márgenes no deben tomarse como límite del alcance de la presente invención.

5 La espuma de la presente invención tiene preferiblemente canales de perforación, con mayor preferencia múltiples canales de perforación que parten desde al menos una superficie hacia el interior de la espuma, de modo que en promedio hay al menos uno, preferiblemente al menos 5, con mayor preferencia al menos 10, con aún mayor preferencia al menos 20 y sobre todo al menos 30 canales de perforación por 10 centímetros cuadrados (cm²) de área de al menos una superficie. Tal como se usa aquí, el término "múltiples" significa al menos dos. En una forma de ejecución preferida la espuma de la presente invención contiene al menos siete canales de perforación.

10 Los canales de perforación tienen preferiblemente un diámetro medio de al menos 0,1 mm en al menos una de las superficies, con mayor preferencia de al menos 0,5 mm y sobre todo de al menos 1 mm, y preferiblemente hasta el tamaño medio de celda de la espuma, medido según la norma ASTM D 3756. Una o más superficies de la espuma tienen preferiblemente un promedio de al menos cuatro canales de perforación por centímetro cuadrado, que parten desde al menos una de las superficies hacia el interior de la espuma.

15 La espuma polimérica tiene preferiblemente un espesor medio, perpendicular a la superficie perforada, de al menos 25 mm y las perforaciones tienen una profundidad media de al menos 5 mm por debajo la superficie de la espuma polimérica.

20 La perforación suele consistir en pinchar la espuma base con uno o más objetos puntiagudos afilados, tales como agujas, picos, alfileres o clavos. La perforación también puede consistir en taladrar, cortar con láser, cortar con fluido a alta presión, con pistolas de aire comprimido o con proyectiles. En la patente U.S. n° 5,585,058, que se incorpora aquí como referencia, hay una descripción de cómo crear canales de perforación adecuados con un propósito diferente, en concreto para acelerar la liberación del agente de soplado de la espuma.

25 Además la espuma base se puede preparar de manera que tenga las celdas alargadas, estirándola durante la expansión. El estiramiento alarga las celdas sin variar su tamaño o, a menudo, aumentándolo en dirección horizontal. Por tanto el estiramiento aumenta el tamaño medio de la celda en la dirección perpendicular a la dirección vertical (AE, altura efectiva media) y facilita la perforación.

30 La espuma base se puede perforar siguiendo cualquier patrón, incluyendo modelos cuadrados y triangulares. Aparte de su diámetro, la elección del objeto puntiagudo afilado para perforar la espuma base depende de muchos factores, incluyendo el tamaño medio de celda, la distancia deseada entre las perforaciones. Los objetos puntiagudos afilados útiles para preparar ciertas espumas según la presente invención tendrán normalmente un diámetro comprendido entre 1 mm y 4 mm.

35 Como medida adicional para abrir las celdas se puede usar la compresión. La compresión se puede ejercer de cualquier modo suficiente para que la fuerza exterior sobre una o más superficies haga reventar las celdas dentro de la espuma. La compresión durante o después de la perforación es especialmente efectiva para romper las paredes de las celdas adyacentes a los canales creados por la perforación, ya que puede generar una gran diferencia de presión a través de las paredes de la celda. A diferencia de la punción con agujas, la compresión puede romper las paredes de las celdas orientadas en todas las direcciones, creando así los caminos tortuosos necesarios para la absorción del sonido.

40 La apertura mecánica de las celdas cerradas de la espuma base disminuye su resistencia al flujo de aire al crear poros de gran tamaño en las paredes y segmentos de las celdas. En cualquier caso, independientemente de los medios concretos empleados para lograrla, esta apertura mecánica de las celdas cerradas en la espuma base de polímero termoplástico sirve para que la espuma tenga mayor utilidad en las aplicaciones de absorción y aislamiento acústico.

45 Naturalmente el porcentaje de celdas abiertas por medios mecánicos dependerá de varios factores, incluyendo el tamaño y la forma de las celdas, los medios de apertura y su grado de aplicación en la espuma base.

50 La estructura espumada resultante tiene marcadamente una buena estabilidad dimensional. Las espumas preferidas recuperan un 80 por ciento o más de su volumen inicial al cabo de un mes, el cual se mide 30 segundos después de la expansión de la espuma mediante un método apropiado, tal como el desplazamiento cúbico de agua.

55 Además puede añadirse opcionalmente un agente de nucleación para controlar el tamaño de las celdas de espuma. Como agentes de nucleación se prefieren sustancias inorgánicas tales como carbonato cálcico, talco, arcilla, óxido de titanio, sílice, sulfato bórico, tierra de diatomeas, mezclas de ácido cítrico con bicarbonato sódico, y similares. La cantidad empleada de agente de nucleación puede variar desde 0 hasta 5 partes en peso por cien partes en peso de una resina polimérica.

60

65

La estructura espumada resultante puede estar prácticamente no reticulada o sin reticular. El material polimérico que forma la estructura espumada está básicamente exento de reticulación.

La estructura espumada también puede estar esencialmente reticulada. La reticulación se puede inducir por adición de un agente reticulante o por radiación. La inducción de la reticulación y la exposición a una temperatura elevada para efectuar la espumación pueden tener lugar simultánea o secuencialmente. Si se usa un agente reticulante, éste se incorpora al material polimérico del mismo modo que el agente químico de soplado. Además, si se usa un agente reticulante, el material polimérico fundido espumable se calienta o expone a una temperatura preferiblemente menor de 150°C para evitar la descomposición del agente reticulante o del agente de soplado e impedir una reticulación prematura. Cuando se reticula por radiación, el material polimérico fundido espumable se calienta o expone a una temperatura preferentemente inferior a 160°C para evitar la descomposición del agente de soplado. El material polimérico fundido espumable se extruye o conduce a través de una matriz de la forma deseada, para obtener una estructura espumable. Luego la estructura espumable se reticula y expande a una temperatura elevada o superior (normalmente 150°C – 250°C) como la de un horno, para formar una estructura espumada. Cuando se reticula por radiación, la estructura espumable se irradia para reticular el material polimérico, el cual se expande después a temperatura elevada tal como se ha descrito arriba. La presente estructura se puede preparar ventajosamente en forma de lámina o plancha delgada según el proceso arriba descrito, empleando agentes de reticulación o radiación.

La presente estructura espumada también se puede producir en forma de plancha continua mediante un proceso de extrusión, utilizando una matriz alargada tal como se describe en la patente GB 2,145,961A. En este proceso el polímero, el agente de soplado descomponible y el agente reticulante se mezclan en una extrusora y la mezcla se calienta para dejar que el polímero reticule y el agente de soplado se descomponga en una matriz alargada, saliendo de la estructura espumada y junto con ella a través de la matriz, cuyo contacto está lubricado por un material idóneo.

La estructura espumada resultante puede ser de celda cerrada o abierta. El porcentaje de celda abierta puede variar desde 0 hasta 100% en volumen, medido según la norma ASTM D2856-A.

La estructura espumada resultante tiene preferentemente una densidad inferior a 300, preferiblemente inferior a 100, con mayor preferencia inferior a 60 y sobre todo de 10 hasta 50 kilogramos por metro cúbico.

Las espumas macrocelulares presentan un tamaño medio de celda de 3 mm hasta 15 mm, preferiblemente de 3 mm hasta 10 mm y sobre todo de 4 mm hasta 8 mm, según la norma ASTM D3576.

Las espumas macrocelulares elaboradas por el proceso de la presente invención se pueden preparar a partir de cualquier combinación de polímeros cuya presión crítica de preespumación se pueda determinar. Como resina para espumar se prefiere un homopolímero de etileno o α -olefina o una mezcla de uno o más de dichos homopolímeros de etileno o α -olefina. La resina para espumar también puede comprender una mezcla de uno o más de dichos homopolímeros de etileno o α -olefina con un segundo componente polimérico. Este segundo componente polimérico puede contener, sin limitarse a ellos, interpolímeros de etileno/alfa-olefina (incluyendo elastómeros y plastómeros poliolefinicos) o uno o más interpolímeros sustancialmente aleatorios o combinaciones de los mismos.

El homopolímero de α -olefina

Las resinas homopoliméricas incluyen homopolímeros de polietileno o de α -olefina C₃-C₂₀ o combinaciones de los mismos, preferiblemente homopolímeros de polietileno o de α -olefina C₃-C₁₀ o combinaciones de los mismos, con mayor preferencia interpolímeros que contienen polímeros de propileno o combinaciones de los mismos. Esta clase de resinas de polietileno se produce en general por un proceso de polimerización a presión elevada mediante el uso de un iniciador de radicales libres, que da lugar al tradicional polietileno de baja densidad de cadena larga ramificada (LDPE). El LDPE utilizado en la presente composición tiene normalmente una densidad inferior o igual a 0,935 g/cc (ASTM D 792) y un índice de fluidez de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,05 a 50 y con mayor preferencia de 0,1 a 20 gramos por 10 minutos (determinado según la norma ASTM método de ensayo D 1238, condición 190°/2,16).

Tal como se usa aquí, el término "polímero de propileno" significa un polímero en que al menos el 50 por ciento en peso de sus unidades monoméricas proceden directamente de propileno. Monómeros etilénicamente insaturados distintos del propileno que pueden incluirse en el polímero de propileno comprenden olefinas, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico y anhídrido maleico. Como interpolímeros de propileno apropiados cabe mencionar los copolímeros o interpolímeros aleatorios, en bloque o injertados de propileno y una olefina elegida del grupo formado por etileno, 1-olefinas C₄-C₁₀ y dienos C₄-C₁₀. Los interpolímeros de propileno también incluyen terpolímeros aleatorios de propileno y 1-olefinas elegidas del grupo constituido por etileno y 1-olefinas C₄-C₈. Las 1-olefinas C₄-C₁₀ comprenden 1-olefinas C₄-C₁₀ lineales y ramificadas como por ejemplo 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3,4-dimetil-1-buteno, 1-hepteno, 3-metil-1-hexeno y análogos. Como ejemplos de dienos C₄-C₁₀ cabe citar 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno y 2,3-dimetil-1,3-hexadieno. Tal como se emplea aquí, el término "interpolímeros" significa polímeros derivados de la reacción de dos monómeros diferentes e incluye, por ejemplo, copolímeros y terpolímeros.

El material polimérico de propileno puede contener exclusivamente uno o más homopolímeros de propileno, uno o más copolímeros de propileno y combinaciones de uno o más de cada homopolímero y copolímero de propileno. El polipropileno lleva preferiblemente al menos 70, con mayor preferencia al menos 90 y sobre todo 100 por ciento en peso de unidades monoméricas derivadas de propileno (es decir, se prefieren los homopolímeros de propileno).

El polímero de propileno tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal (M_w) de al menos 100.000. El M_w se puede medir por procedimientos conocidos.

Asimismo es preferible que el polímero de propileno tenga un índice de ramificación inferior a 1. Este índice es un método para cuantificar el grado de ramificación de las cadenas largas, seleccionado para la presente invención. La definición de índice de ramificación y el procedimiento para determinarlo están descritos en la columna 3, línea 65 hasta la columna 4, línea 30 de la patente U.S. 4,916,198, la cual se incorpora aquí como referencia. El índice de ramificación es con mayor preferencia inferior a 0,9 y sobre todo inferior a 0,4.

El polímero de propileno tiene un valor de $\tan \delta$ no superior a 1,5, preferiblemente no superior a 1,2, con mayor preferencia no superior a 1,0 y sobre todo no superior a 0,8. La $\tan \delta$ se puede calcular a partir de g''/g' , donde g'' es el módulo de pérdida del polímero de propileno y g' es el módulo de almacenamiento del polímero de propileno fundido, usando una probeta del polímero de propileno de 2,5 mm de grosor y 25 mm de diámetro a 190°C y a un radián por segundo de frecuencia oscilante. Estos parámetros se pueden medir con un espectrómetro mecánico como el Rheometrics Model RMS-800 de la firma Rheometrics, Inc., Piscataway, New Jersey, U.S.A. Otros detalles de cómo llevar a cabo esta determinación de los valores de $\tan \delta$, g' y g'' se proporcionan en la columna 5, líneas 59 hasta 64 y columna 6, líneas 4 hasta 29 de la patente U.S. n° 5,527,573, la cual se incorpora aquí como referencia.

Además o como alternativa el polímero de propileno tiene preferiblemente una tensión de masa fundida de al menos 7 centiNewtons (cN), con mayor preferencia de al menos 10 cN, con aún mayor preferencia de al menos 15 cN y sobre todo de al menos 20 cN. El polímero de propileno tiene preferiblemente una tensión de masa fundida no superior a 60 cN, con mayor preferencia no superior a 40 cN. Tal como se usa a lo largo de esta descripción, el término "tensión de masa fundida" se refiere a una medición de la tensión en cN de un hilo de material polimérico fundido, extruido a través una matriz capilar de 2,1 mm de diámetro y 40 mm de longitud, a 230°C, a una velocidad de extrusión de 20 mm/minuto (min.) y a una velocidad de bobinado constante de 3,14 metros/minuto, utilizando un aparato conocido como Melt Tension Tester Model 2 que puede adquirirse de la firma Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. Este método de determinación de la tensión de la masa fundida se designa a veces como "método Chisso".

Además o como alternativa el polímero de propileno tiene preferiblemente una resistencia de masa fundida de al menos 10 centiNewtons (cN), con mayor preferencia de al menos 20 cN, con todavía mayor preferencia de al menos 25 cN y sobre todo de al menos 30 cN. El polímero de propileno tiene preferiblemente una resistencia de masa fundida no superior a 60 cN, con mayor preferencia no superior a 55 cN. A lo largo de esta descripción el término "resistencia de masa fundida" se refiere a una medición de la tensión en cN de un hilo de material polimérico fundido extruido a través una matriz capilar de 2,1 mm de diámetro y 41,9 mm, a 190°C, a una velocidad de 0,030 cc/sec. y estirado con una aceleración constante para determinar la fuerza límite de tracción o resistencia a la rotura, usando un aparato de tensión de masa fundida conocido como Gottfert Rheotens[®], de la firma Gottfert, Inc.

El polímero de propileno empleado en el proceso de la presente invención tiene asimismo preferiblemente una elongación de la masa fundida de al menos 100 por cien, con mayor preferencia de al menos 150 por cien y sobre todo de al menos 200 por cien, medida con el mismo aparato de tensión de masa fundida Rheotens[®] y el método general arriba descrito.

El material polimérico de propileno tiene además un índice de fluidez de al menos preferiblemente 0,01, con mayor preferencia de al menos 0,05, con todavía mayor preferencia de al menos 0,1 g/10 min. y sobre todo de al menos 0,5 g/10 min. hasta 100, preferiblemente 50, con mayor preferencia 20 y sobre todo 10 g/10 min. A lo largo de esta descripción el término "índice de fluidez" se refiere a una medición efectuada según la American Society for Testing and Materials (ASTM) D-1238 a 230°C/2,16 (también conocida como condición L).

Los polímeros preferidos de propileno incluyen aquellos que están ramificados o algo reticulados. La ramificación (o ligera reticulación) se puede obtener por procedimientos generalmente conocidos del estado técnico, tales como la ramificación/reticulación ligera por medios químicos o por irradiación. Una resina de este tipo - elaborada como un polipropileno ramificado/ligeramente reticulado antes de usarlo en la obtención de un producto final de resina de polipropileno - y su método de preparación está descrita en la patente U.S. n° 4,916,198, la cual se incorpora aquí como referencia. Otro método de preparación de resina de polipropileno ramificada/ligeramente reticulada consiste en introducir compuestos químicos en la extrusora junto con una resina de polipropileno y dejar que la reacción de ramificación/reticulación ligera tenga lugar dentro de la extrusora. Este método está ilustrado en la patente U.S. n° 3,250,731 con una azida polifuncional, en la patente U.S. n° 4,714,716 (y en la solicitud de patente internacional publicada como WO 99/10424) con un silano azido-funcional y en la patente EP 879.844-A1 con un peróxido en combinación con un monómero funcional multivinílico. Las patentes U.S. antes mencionadas se incorporan aquí como referencia. Las técnicas de irradiación están ilustradas en las patentes U.S. 5,605,936 y 5,883,151, las cuales también se incorporan aquí como referencia. La composición polimérica empleada para preparar la espuma tiene

preferiblemente un contenido de gel inferior al 10 por ciento, con mayor preferencia inferior al 5 por ciento, según la norma per ASTM D2765-84, método A.

5 Si el homopolímero de etileno se mezcla con el polímero de propileno, la relación ponderal de polímero de propileno a homopolímero de etileno es como mínimo de 35:65.

El segundo componente de la mezcla polimérica

10 Además del componente homopolímero de olefina, las composiciones poliméricas empleadas para preparar las espumas de la presente invención también pueden incluir opcionalmente un segundo componente polimérico, que debe ser espumable como tal, y mezclado con el componente homopolímero de olefina debe producir también una espuma acústica macrocelular. El homopolímero olefínico como componente de mezcla suele ser mayoritario en una mezcla con un segundo componente de la mezcla polimérica, aunque ello depende de sus puntos de fusión y/o Tg's relativos. En este tipo de mezclas es crítico que el contenido del componente de mayor punto de fusión o Tg en la mezcla final sea superior al 35% en peso, preferiblemente superior al 40% en peso y sobre todo superior al 50% en peso.

20 Este segundo componente polimérico puede incluir uno o más interpolímeros heterogéneos de etileno/ α -olefina, preferiblemente un interpolímero heterogéneo de etileno/ α -olefina C₃-C₈, con mayor preferencia un interpolímero heterogéneo de etileno/octeno-1, o interpolímeros homogéneos de etileno/ α -olefina, incluyendo los interpolímeros de etileno/ α -olefina fundamentalmente lineales, con mayor preferencia un interpolímero de etileno/ α -olefina C₃-C₈ básicamente lineal; o un interpolímero sustancialmente aleatorio, sobre todo un interpolímero básicamente aleatorio, con preferencia un interpolímero de etileno/estireno sustancialmente aleatorio; o una poliolefina termoplástica, con preferencia un caucho etileno/propileno (EPM) o un terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM); o un copolímero estirénico en bloque, con preferencia un copolímero en bloque de estireno-butadieno (SB), estireno-isopreno (SI), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS) o estireno-etileno/buteno-estireno (SEBS), con mayor preferencia un copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS); u homopolímeros o copolímeros estirénicos, preferiblemente poliestireno, poliestireno de alto impacto, copolímeros de estireno y al menos otro monómero entre acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido maleico o α -metilestireno, con mayor preferencia poliestireno; o elastómeros, preferiblemente poliisopreno, polibutadieno, cauchos naturales, cauchos de etileno/propileno, cauchos de etileno/propileno/dieno (EPDM), cauchos estireno-butadieno, poliuretanos termoplásticos; u homopolímeros y copolímeros de halogenuros de vinilo, preferiblemente homopolímeros o copolímeros de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno o los derivados clorados de los mismos, con mayor preferencia poli(cloruro de vinilo) y poli(cloruro de vinilideno); o termoplásticos técnicos, preferiblemente poli(metacrilato de metilo) (PMMA), plásticos celulósicos, nylons, poli(ésteres), poli(acetales), poli(amidas), poli(arilatos), poliésteres aromáticos, poli(carbonatos), poli(butileno) y los poli(butilen- y etilentereftalatos), sobre todo poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y poliésteres; y cualquier combinación de ellos.

40 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina se pueden caracterizar además por su grado de ramificación de cadena larga o corta y la distribución de la misma. Los polímeros olefínicos lineales que carecen de cadenas largas ramificadas, como los clásicos polímeros polietilénicos lineales de baja densidad (LLDPE heterogéneos) o de alta densidad (HDPE) preparados mediante procesos de polimerización Ziegler (por ejemplo, patente U.S. n° 4,076,698 (Anderson y otros)), se denominan a veces polímeros heterogéneos.

45 El HDPE consta principalmente de cadenas lineales largas. El HDPE empleado en la presente composición suele tener una densidad de al menos 0,94 gramos por centímetro cúbico (g/cc), medida según la norma ASTM D 792, y un índice de fluidez de 0,01 hasta 1000, preferiblemente de 0,01 hasta 100 y con mayor preferencia de 0,05 hasta 50 gramos por 10 minutos (determinado por el método de ensayo ASTM D 1238, condición 190°/2,16).

50 El LLDPE heterogéneo empleado en la presente composición suele tener una densidad de 0,85 hasta 0,94 g/cc (ASTM D 792) y un índice de fluidez de 0,01 hasta 1000, preferiblemente de 0,01 hasta 100 y con mayor preferencia de 0,05 hasta 50 gramos por 10 minutos (determinado por el método de ensayo ASTM D 1238, condición 190°/2,16). El LLDPE es preferiblemente un interpolímero de etileno y otra o más olefinas de 3 hasta 18 átomos de carbono, con mayor preferencia de 3-8 átomos de carbono. Como comonómeros preferidos cabe mencionar 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

60 Otra clase es la de los polímeros uniformemente ramificados u homogéneos (p.ej. el polietileno homogéneo). Los polímeros homogéneos no contienen cadenas largas ramificadas y solo tienen las ramificaciones procedentes de los monómeros (si constan de más de dos átomos de carbono). Los polímeros homogéneos incluyen aquellos que se preparan del modo descrito en la patente U.S. 3,645,992 (Elston) y los producidos con los llamados catalizadores de sitio único en un reactor discontinuo, que tienen concentraciones de olefina relativamente altas (tal como se describe en las patentes U.S. n° 5,026,798 y 5,055,438 (Canich)). Los polímeros uniformemente ramificados/homogéneos son aquellos en que el comonómero está distribuido aleatoriamente en una determinada molécula de interpolímero y en que las moléculas de interpolímero tienen una relación similar etileno/comonómero en dicho interpolímero.

65

El LLDPE homogéneo empleado en la presente composición tiene en general una densidad de 0,85 a 0,94 g/cc (ASTM D 792) y un índice de fluidez de 0,01 hasta 1000, preferiblemente de 0,01 hasta 100 y con mayor preferencia de 0,05 hasta 50 gramos por 10 minutos (determinado por el método de ensayo ASTM D 1238, condición 190°/2,16).

5 El LLDPE es preferiblemente un interpolímero de etileno y otra o más olefinas de 3 hasta 18 átomos de carbono, con mayor preferencia de 3-8 átomos de carbono. Como comonomeros preferidos cabe mencionar 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

10 Además existe la clase de polímeros olefínicos básicamente lineales que se pueden usar de manera ventajosa como componente (B) de las mezclas empleadas para preparar las espumas de la presente invención. Estos polímeros tienen una procesabilidad similar a la del LDPE, pero la resistencia y la dureza del LLDPE. En las patentes U.S. n° 5,272,236 y 5,278,272, cuyo contenido íntegro se incorpora aquí como referencia, se revelan polímeros olefínicos básicamente lineales.

15 La densidad de los polímeros olefínicos básicamente lineales, medida según la norma ASTM D-792, es en general de 0,85 g/cc a 0,97 g/cc, preferiblemente de 0,85 g/cc a 0,955 g/cc y en particular de 0,85 g/cc a 0,92 g/cc, y su índice de fluidez es de 0,01 hasta 1000, preferiblemente de 0,01 hasta 100 y con mayor preferencia de 0,05 hasta 50 gramos por 10 minutos (determinado por el método de ensayo ASTM D 1238, condición 190°/2,16).

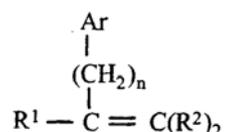
20 También se incluyen los polímeros etilénicos de peso molecular ultra-bajo y los interpolímeros de etileno/ α -olefina descritos en la solicitud de patente U. S. n° 784,683 titulada "Ultra-Low Molecular Weight Polymers", registrada el 22 de enero de 1997 por M. J. Guest y otros, que se incorpora aquí como referencia. Estos interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen índices de fluidez I_2 superiores a 1.000 o un peso molecular medio numérico (M_n) menor de 11.000.

25 Los polímeros olefínicos particularmente preferidos comprenden HDPE, LLDPE heterogéneo, polietileno lineal homogéneo, polímero olefínico sustancialmente lineal, polipropileno (PP), polipropileno especialmente isotáctico, polipropileno sindiotáctico y polipropilenos endurecidos con caucho, o interpolímeros de etileno-propileno (EP) o poliolefinas cloradas (CPE) o copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), composiciones poliméricas ionómeras o copolímeros de etileno-ácido acrílico o cualquier combinación de ellos.

30 El segundo componente polimérico también incluye los llamados interpolímeros sustancialmente aleatorios, que pueden contener unidades poliméricas derivadas de uno o más monómeros α -olefínicos con uno o más monómeros aromáticos de vinilo o vinilideno y/o monómeros alifáticos o cicloalifáticos de vinilo o vinilideno impedidos. Tal como se emplea aquí, el término sustancialmente aleatorios significa que la distribución de los monómeros en dichos interpolímeros se puede describir por el modelo estadístico de Bernoulli o por un modelo estadístico de Markovian de primer o segundo orden, tal como describe J. C. Randall en POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, método de RMN de carbono-13, Academic Press, Nueva York, 1977, páginas 71-78. Es preferible que los interpolímeros sustancialmente aleatorios no contengan más del 15 por ciento de la cantidad total de monómero aromático de vinilo o vinilideno en bloques de monómeros aromáticos de vinilo o vinilideno con más de 3 unidades. Sobre todo, el interpolímero no se distingue por un alto grado de isotacticidad o sindiotacticidad. Esto significa que en el espectro de RMN de carbono-13 del interpolímero sustancialmente aleatorio, las áreas de los picos correspondientes a los carbonos de los grupos metileno o metino de la cadena principal que representan secuencias de diadas meso o de diadas racémicas no deben exceder el 75 por ciento del área total de los carbonos de los grupos metileno o metino de la cadena principal.

45 Son α -olefinas adecuadas, por ejemplo, las que llevan 2 hasta 20, preferiblemente 2 hasta 12, con mayor preferencia 2 hasta 8 átomos de carbono. En concreto son apropiados el etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metil-1-penteno, hexeno-1 u octeno-1 o el etileno en combinación con una o más olefinas entre propileno, buteno-1, 4-metil-1-penteno, hexeno-1 u octeno-1. Estas α -olefinas no contienen ningún fragmento aromático.

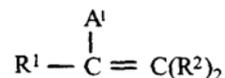
50 Los monómeros aromáticos de vinilo o vinilideno que pueden emplearse para preparar los interpolímeros incluyen por ejemplo los representados por la siguiente fórmula:



55 donde R^1 se elige del grupo de radicales formado por hidrógeno y radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, con preferencia hidrógeno o metilo; cada R^2 se elige independientemente del grupo de radicales formado por hidrógeno y radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, con preferencia hidrógeno o metilo; Ar es un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido con 1 hasta 5 sustituyentes elegidos del grupo formado por halógeno, alquilo C_{1-4} y haloalquilo C_{1-4} ; y n tiene un valor de cero hasta 4, preferiblemente de cero a 2 y con mayor preferencia cero. Como ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo o vinilideno cabe citar el estireno, vinil-tolueno, α -metilestireno, t-butil-estireno, cloroestireno, incluyendo todos los isómeros de estos compuestos y análogos. En particular son adecuados aquellos

monómeros que incluyen estireno y derivados del mismo sustituidos con alquilo inferior o halógeno. Los monómeros preferidos son estireno, α -metilestireno, los derivados de estireno sustituidos con alquilo inferior ($C_1 - C_4$) en el anillo fenílico, como por ejemplo orto-, meta- y para-metilestireno, los estirenos halogenados en el anillo, para-vinil-tolueno o mezclas de los mismos y similares. El monómero vinílico más preferido es el estireno.

El término "compuestos alifáticos o cicloalifáticos de vinilo o vinilideno impedidos" se refiere a monómeros de vinilo o vinilideno polimerizables por adición, correspondientes a la fórmula:



donde A^1 es un sustituyente alifático o cicloalifático estéricamente voluminoso de hasta 20 carbonos, R^1 se elige del grupo de radicales formado por hidrógeno y radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo; cada R^2 se elige independientemente del grupo de radicales formado por hidrógeno y radicales alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo, o, como alternativa, R^1 y A^1 forman juntos un sistema cíclico. El término "estéricamente voluminoso" se refiere a que el monómero que lleva este sustituyente no puede polimerizar normalmente por adición con los catalizadores estándar de polimerización Ziegler-Natta a una velocidad comparable con las polimerizaciones de etileno. Como compuestos alifáticos o cicloalifáticos de vinilo o vinilideno estéricamente impedidos se prefieren aquellos monómeros en que uno de los átomos de carbono con insaturación etilénica está sustituido de forma terciaria o cuaternaria. Los ejemplos de dichos sustituyentes comprenden grupos cíclicos alifáticos tales como ciclohexilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo, o derivados de los mismos cuyo anillo está sustituido con alquilo o arilo, terc-butilo, norbornilo y análogos. Los compuestos alifáticos o cicloalifáticos de vinilo o vinilideno estéricamente impedidos más preferidos son los diversos derivados isoméricos de ciclohexeno con el anillo sustituido con vinilo y de ciclohexenos sustituidos, y el 5-etiliden-2-norborneno. Son especialmente adecuados el 1-, 3-, y 4-vinilciclohexeno.

Otros monómeros opcionales, etilénicamente insaturados y polimerizables, incluyen el norborneno y los norbornenos sustituidos con alquilo C_{1-10} o con arilo C_{6-10} . Como ejemplos de interpolímeros sustancialmente aleatorios cabe citar los de etileno/estireno, etileno/estireno/propileno, etileno/estireno/octeno, etileno/estireno/buteno y etileno/estireno/norborneno.

Los interpolímeros sustancialmente aleatorios se pueden modificar mediante las típicas reacciones de injerto, hidrogenación, funcionalización u otras bien conocidas de los especialistas. Los polímeros se pueden sulfonar o clorar fácilmente para producir derivados funcionales según las técnicas establecidas.

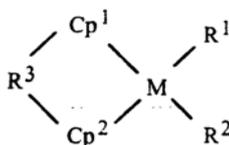
Los interpolímeros sustancialmente aleatorios también pueden modificarse mediante varios procesos de reticulación, incluyendo, sin limitarse a ellos, los sistemas de curado basados en peróxidos, silanos, azufre, radiaciones o azidas. En las solicitudes de patente conexa U.S. nº 08/921,641, publicada ahora como US-A-5,869,591, y 08/921,642, publicada ahora como US-A-5,977,271, y registradas ambas el 27 de agosto de 1997, cuyo contenido íntegro se incorpora aquí como referencia, hay una descripción completa de las diversas tecnologías de reticulación. Los sistemas de curado dual, que consisten en etapas combinadas de calor, curado por humedad y radiación, se pueden aplicar eficazmente. Estos sistemas de curado dual están revelados y reivindicados en la solicitud de patente U. S. nº de serie 536,022, registrada el 29 de septiembre de 1995 a nombre de K. L. Walton y S. V. Karande, publicada ahora como US-A-5,911,940, la cual se incorpora aquí como referencia. Por ejemplo, puede ser conveniente usar una reticulación por peróxido junto con agentes reticulantes de silano, agentes reticulantes peroxídicos y radiación, agentes reticulantes sulfurados junto con agentes reticulantes de silano, etc. Los interpolímeros sustancialmente aleatorios también se pueden modificar mediante diversos procesos de reticulación, incluyendo, sin limitarse a ello, la incorporación de un componente diénico como termonómero en su preparación y la subsiguiente reticulación por los métodos antes citados y otros, incluyendo la vulcanización a través del grupo vinilo con el empleo de azufre, por ejemplo, como agente reticulante.

Los interpolímeros sustancialmente aleatorios incluyen los interpolímeros pseudo-aleatorios descritos en la patente EP-A-0,416,815 por James C. Stevens y otros y en la patente US nº 5,703,187 por Francis J. Timmers, las cuales se incorporan aquí íntegramente como referencia. Los interpolímeros sustancialmente aleatorios también incluyen los terpolímeros sustancialmente aleatorios descritos en la patente US nº 5,872,201, la cual se incorpora íntegramente aquí como referencia. Los interpolímeros sustancialmente aleatorios se preparan convenientemente polimerizando una mezcla de monómeros polimerizables en presencia de uno o más metalocenos o de catalizadores de geometría restringida combinados con diversos cocatalizadores. Las condiciones operativas preferidas para las reacciones de polimerización son presiones desde la atmosférica hasta 3000 atmósferas y temperaturas entre -30°C y 200°C . Las polimerizaciones y la eliminación del monómero no reaccionado por encima de la temperatura de autopolimerización de los respectivos monómeros puede dar lugar a la formación de ciertas cantidades de productos de polimerización homopoliméricos resultantes de la polimerización por radicales libres.

En las patentes y solicitudes de patente EP-A-416,815; EP-A-514,828; EP-A-520,732 y EP-B-705,269, así como en las patentes U.S. nº 5,055,438; 5,057,475; 5,096,867; 5,064,802; 5,132,380; 5,189,192; 5,321,106; 5,347,024;

5,350,723; 5,374,696; 5,399,635 y 5,470,993, todas ellas incorporadas aquí por referencia, se revelan catalizadores adecuados y métodos para preparar los interpolímeros sustancialmente aleatorios.

- 5 Los interpolímeros de α -olefina/vinilo o vinilideno aromático sustancialmente aleatorios también se pueden preparar mediante los métodos descritos en la patente JP 07/278230, utilizando compuestos representados por la fórmula general



- 10 donde Cp^1 y Cp^2 son grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sustituyentes de los mismos independientemente entre sí; R^1 y R^2 son átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, grupos alcoxi o grupos ariloxi, independientemente entre sí; M es un metal del grupo IV, sobre todo Zr o Hf, con mayor preferencia Zr, y R^3 es un grupo alquileo o silanodilo empleado para reticular Cp^1 y Cp^2 .

- 15 Los interpolímeros de α -olefina/vinilo o vinilideno aromático sustancialmente aleatorios también se pueden preparar mediante los métodos descritos por John G. Bradfute y otros (W. R. Grace & Co.) en la patente WO 95/32095; por R. B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.) en la patente WO 94/00500; y en *Plastics Technology*, p. 25 (septiembre de 1992), que se incorporan aquí íntegramente como referencia.

- 20 También son adecuados los interpolímeros sustancialmente aleatorios que llevan al menos tétrada de α -olefina/vinilo aromático/vinilo aromático/ α -olefina, revelados en la patente WO-A-98/09999. Estos interpolímeros incluyen señales adicionales con intensidades superiores a tres veces el ruido entre picos. Estas señales aparecen en el intervalo de desplazamiento químico de 43,70-44,25 ppm y 38,0-38,5 ppm. En concreto los picos más importantes se observan a 44,1, 43,9 y 38,2 ppm. Un ensayo de RMN protónica indica que las señales en la región del desplazamiento químico 43,70-44,25 ppm son carbonos de metino y las señales en la región de 38,0-38,5 ppm son carbonos de metileno.

- En la literatura se han descrito otros métodos de preparación de los interpolímeros usados en la presente invención. Longo y Grassi (*Makromol. Chem.*, volumen 191, páginas 2387 a 2396 [1990]) y D'Anniello y otros (*Journal of Applied Polymer Science*, volumen 58, páginas 1701-1706 [1995]) informaron del uso de un sistema catalítico basado en metilaluminoxano (MAO) y tricloruro de ciclopentadienil-titanio ($CpTiCl_3$) para preparar un copolímero de etileno-estireno. Xu y Lin (*Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*) volumen 35, páginas 686, 687 [1994]) informaron de una copolimerización mediante el uso de un catalizador de $MgCl_2/TiCl_4/NdCl_3/Al(iBu)_3$ para producir copolímeros aleatorios de estireno y propileno. Lu y otros (*Journal of Applied Polymer Science*, volumen 53, páginas 1453 a 1460 [1994]) han descrito la copolimerización de etileno y estireno empleando un catalizador de $TiCl_4/NdCl_3/MgCl_2/Al(Et)_3$. Semetz y Mulhaupt, (*Macromol. Chem. Phys.*, volumen 197, págs. 1071-1083, 1997) han descrito la influencia de las condiciones de polimerización en la copolimerización del estireno con etileno, usando catalizadores Ziegler-Natta de $Me_2Si(Me_4Cp)(N\text{-terc-butil})TiCl_2$ /metilaluminoxano. Copolímeros de etileno y estireno producidos con catalizadores de metalloceno puenteados han sido descritos por Arai, Toshiaki y Suzuki (*Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*) volumen 38, páginas 349, 350 [1997]) y en la patente de Estados Unidos nº 5,652,315, concedida a Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. La elaboración de interpolímeros de α -olefina/monómero vinílico aromático tales como los de propileno/estireno y buteno/estireno está descrita en la patente de Estados Unidos nº 5,244,996, concedida a Mitsui Petrochemical Industries Ltd, o en la patente de Estados Unidos nº 5,652,315 también concedida a Mitsui Petrochemical Industries Ltd, o revelada en la patente DE 197 11 339 A1 y en la patente U.S. nº 5,883,213 de Denki Kagaku Kogyo KK. Todos los métodos arriba revelados para la preparación del componente interpolimérico se incorporan aquí como referencia. Los copolímeros aleatorios de etileno y estireno revelados en *Polymer Preprints* vol. 39, nº 1, marzo de 1998, por Toru Aria y otros también se pueden emplear como componentes de la mezcla para las espumas de la presente invención.

- 50 Los interpolímeros sustancialmente aleatorios suelen contener 0,5 hasta 65, preferiblemente 1 hasta 55, con mayor preferencia 1 hasta 50 por ciento en moles de al menos un monómero aromático de vinilo o de vinilideno y/o un monómero alifático o cicloalifático de vinilo o de vinilideno estéricamente impedido, y 35 hasta 99,5, preferiblemente 45 hasta 99, con mayor preferencia 50 hasta 99 por ciento en moles de etileno y/o al menos una α -olefina alifática de 3 hasta 20 átomos de carbono.

- 55 Los interpolímeros sustancialmente aleatorios utilizables en la presente invención pueden tener un índice de fluidez de 0,01 hasta 1000, preferiblemente de 0,01 hasta 100 y con mayor preferencia de 0,05 hasta 50 gramos por 10 minutos (determinado por el método de ensayo ASTM D 1238, condición 190°/2,16).

- 60 Durante la preparación del interpolímero sustancialmente aleatorio se puede formar cierta cantidad de homopolímero atáctico de vinilo o vinilideno aromático, debido a la homopolimerización del monómero aromático de vinilo o de vinilideno a temperaturas elevadas. En general la presencia de homopolímero de vinilo o de vinilideno aromático no es perjudicial para los fines de la presente invención y se puede tolerar. Si se desea, el homopolímero de vinilo o de

vinilideno aromático se puede separar del interpolímero mediante técnicas de extracción, tales como la precipitación selectiva de la solución con un disolvente que no disuelva el interpolímero o el homopolímero de vinilo o vinilideno. para los fines de la presente invención se prefiere que no haya más de un 20 por ciento en peso, preferiblemente no más de un 15 por ciento en peso, sobre todo no más de un 10 por ciento en peso de homopolímero atáctico de vinilo o vinilideno aromático respecto al peso total de los interpolímeros.

Como segundo componente polimérico se prefieren sobre todo interpolímeros sustancialmente aleatorios como los que vende la firma Dow Chemical Company con la marca comercial INDEX[®], plastómeros poliolefinicos como los que vende la firma Dow Chemical Company con la marca comercial AFFINITY[®] y elastómeros de polietileno como los que vende la firma Du Pont Dow Elastomers LLC con la marca comercial ENGAGE[®].

Retardante de llama

Como la espuma se usará como aislamiento acústico en edificios debe contener un retardante de llama que sirva como ignífugo o que al menos ralentice la propagación del fuego en la espuma. Los retardantes de llama son bien conocidos en el estado técnico e incluyen, sin limitarse a ellos, éteres de hexahalodifenilo, tetrabromobisfenol A bis-(2,3-dibromopropil éter), éteres de octahalodifenilo, éteres de decahalodifenilo, decahalobifenil-etanos, 1,2-bis-(trihalofenoxi)etanos, 1,2-bis(pentahalofenoxi)etanos, hexahalociclododecano, un tetrahalobisfenol-A, etilen(N,N')-bis-tetrahaloformilimidazidas, anhídridos tetrahaloftálicos, hexahalobencenos, indanos halogenados, ésteres de fosfato halogenados, parafinas halogenadas, poliestirenos halogenados, y polímeros de bisfenol-A y epiclorhidrina halogenados o mezclas de ellos. El retardante de llama es preferiblemente un compuesto bromado o clorado. Los retardantes de llama halogenados pueden incluir uno o más compuestos entre hexabromociclododecano (HBCD), tetrabromobisfenol-A (TBBA), Chlorowax y se pueden usar con o sin agentes sinérgicos con el retardante de llama. Los productos comerciales disponibles, adecuados como retardantes de llama para la presente invención, incluyen el PE-68[®] (marca comercial y producto de la firma Great Lakes Chemical Corporation). Los retardantes de llama adecuados son bien conocidos e incluyen compuestos orgánicos bromados como los descritos en las patentes US-A-4,446,254 y US-A- 5,171,757, cuyo contenido íntegro se incorpora aquí como referencia. El contenido de halógeno en las espumas terminadas debe ser del 0,05-20% e.p., preferiblemente del 0,1-15% e.p. y con mayor preferencia del 0,2-10% e.p.

En una forma de ejecución preferida el retardante de llama es un hexahalociclododecano, preferiblemente hexabromociclododecano (HBCD), o tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil éter), PE-68[®] o una combinación con cualquier otro retardante de llama halogenado o no halogenado, incluyendo opcionalmente, sin limitarse a ellos, retardantes de llama fosforados como el fosfato de trifenilo y el fósforo rojo encapsulado.

En el caso de los retardantes de llama halogenados las cargas o proporciones preferidas dependen de la aplicación y del nivel deseado de retardantes de llama, pero suelen ser aquellas que proporcionan contenidos de halógeno de 0,05 hasta 20 partes por cien partes de estructura espumada.

Agentes sinérgicos de retardantes de llama

Opcionalmente se puede añadir un agente sinérgico junto con el retardante de llama. Como ejemplos de agentes sinérgicos inorgánicos de los retardantes de llama cabe citar, sin limitarse a ellos, óxidos metálicos, p.ej. óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc, trióxido de aluminio, alúmina, trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, óxido de bismuto, trióxido de molibdeno y trióxido de tungsteno, compuestos de boro tales como el borato de cinc, silicatos de antimonio, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, ferroceno y mezclas de los mismos. Como ejemplos de agentes sinérgicos orgánicos de los retardantes de llama cabe citar, sin limitarse a ellos, peróxidos orgánicos tales como el peróxido de dicumilo y el peróxido de policumilo. Las combinaciones sinérgicas tales como las mezclas de uno o más compuestos halogenados y uno o más agentes sinérgicos con los retardantes de llama suelen usarse preferiblemente en una relación de 0,25 a 25, con mayor preferencia de 0,25 a 15 y sobre todo de 0,5 a 10 partes en peso de halógeno del retardante de llama para 1 parte en peso del agente sinérgico del retardante de llama.

Agente controlador de estabilidad o agente para aumentar el tamaño de celda

A la espuma de la presente invención se le añade opcionalmente un agente controlador o aumentador del tamaño de celda para incrementar la estabilidad dimensional. Los agentes preferidos incluyen amidas y ésteres de ácidos grasos C10-24. Estos agentes aparecen en las patentes U.S. n° 3,644,230 y 4,214,054, las cuales se incorporan aquí como referencia. Los agentes más preferidos son estearil amida, monoestearato de glicerilo (que vende ICI Americas Inc. con la marca comercial Atmer[®] 129), monobehenato de glicerilo y monoestearato de sorbitol. Estos agentes controladores de la estabilidad suelen emplearse en una proporción de 0,1 hasta 10 partes por cien partes del polímero.

Otros aditivos

En las composiciones y en los artículos fabricados de la presente invención también se pueden incluir de manera opcional aditivos tales como antioxidantes fenólicos impedidos (p.ej. Irganox[®] 1010) y fosfitos (p.ej. Irgafos[®] 168), ambas marcas comerciales de la firma Ciba Geigy), estabilizantes de U.V., aditivos adherentes (p.ej. poliisobutileno), aditivos antibloqueo, colorantes, pigmentos, cargas, captadores de ácidos (incluyendo sin limitarse a ellos zeolita, carboxilatos orgánicos e hidrotalcita) y similares, hasta un nivel que no interfiera en la mejora de las propiedades de dichas composiciones y artículos.

Los aditivos se usan ventajosamente en cantidades funcionales equivalentes conocidas por los especialistas. Por ejemplo, la cantidad de antioxidante empleada es la que evita la oxidación del polímero o de la mezcla polimérica a las temperaturas y al ambiente reinante durante el almacenamiento y el uso final de los polímeros. Esta cantidad de antioxidantes suele estar comprendida en el intervalo de 0,01 hasta 10, preferiblemente de 0,05 hasta 5, con mayor preferencia de 0,1 hasta 2 por ciento en peso respecto al peso del polímero o de la mezcla polimérica.

De manera análoga las cantidades de cualquier otro de los aditivos citados son las funcionalmente equivalentes para que el polímero o la mezcla polimérica adquieran características antibloqueo, para que la cantidad deseada de carga produzca el resultado apetecido, para que el colorante o pigmento confiera el color deseado. Estos aditivos se usan ventajosamente en el intervalo de 0 hasta 50, preferiblemente 0 hasta 35, con mayor preferencia 0 hasta 20 por ciento en peso respecto al peso del polímero o de la mezcla polimérica.

Como ejemplos preferidos de cargas cabe mencionar el talco, negro de humo, fibras de carbono, carbonato cálcico, alúmina trihidrato, fibras de vidrio, polvo de mármol, polvo de cemento, arcilla, feldespato, sílice o vidrio, sílice pirogénica, alúmina, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato bórico, silicato de aluminio, silicato cálcico, dióxido de titanio, titanatos, microesferas de vidrio o creta. Entre estas cargas se prefiere el sulfato bórico, talco, carbonato cálcico, sílice/vidrio, fibras de vidrio, alúmina y dióxido de titanio, y mezclas de las mismas. Estas cargas se pueden emplear en cantidades del 0 al 90, preferiblemente del 0 al 80, con mayor preferencia del 0 al 70% en peso respecto al peso del polímero o de la mezcla polimérica.

Un tipo de aditivo que resulta útil en las composiciones poliméricas empleadas para preparar las espumas de la presente invención son los agentes lubricantes. Estos aditivos son más conocidos por una variedad de nombres comunes tales como agente deslizante o agente desmoldeante, que se refieren a la modificación de la característica concreta contemplada para el aditivo. Como ejemplos de agentes lubricantes, preferiblemente los que son sólidos, cabe citar materiales orgánicos tales como siliconas, en particular polímeros de dimetilsiloxano, amidas de ácidos grasos como las etilen-bis(estearamidas), oleamidas y erucamidas, y sales metálicas de ácidos grasos tales como los estearatos de cinc, calcio y plomo. También son adecuados materiales inorgánicos tales como el talco, la mica, la sílice pirogénica y el silicato cálcico. En particular se prefieren las amidas de ácidos grasos, oleamidas y erucamidas. Las cantidades idóneas de agente lubricante son del 0 al 5% en peso sobre el peso total de la mezcla y con mayor preferencia del 0 al 4% en peso.

Las composiciones ignífugas acústicas macrocelulares de la presente invención se usan para elaborar artículos mediante los diversos procesos de extrusión. Estos artículos se pueden usar en dispositivos de automoción y en otros dispositivos de transporte, en edificación y construcción, en aparatos domésticos y de jardinería, herramientas y aparatos mecánicos, cajas y conectores de suministro eléctrico, y sistemas de absorción de sonido y aislamiento acústico para aviación. Los materiales son especialmente adecuados para aquellas aplicaciones en que no solo hay que cumplir las normas relevantes de comportamiento acústico, sino también cualquier código aplicable de ensayos de resistencia al fuego, por ejemplo mamparas de oficina, desacopladores de automoción, aislamiento acústico de aparatos electrodomésticos, paneles de insonorización y pantallas acústicas de maquinaria.

Las espumas de la presente invención tienen excelente capacidad de absorción acústica. Una manera de comprobar la capacidad de absorber el sonido es medir el coeficiente de absorción acústica de la espuma conforme a la norma ASTM E-1050, a 25, 500, 1000 y 2000 Hz, y calcular luego la media aritmética de estos coeficientes de absorción acústica. Cuando se hace esta determinación con las espumas de la presente invención, el coeficiente medio de absorción del sonido es superior a 0,15, preferiblemente superior a 0,20, con mayor preferencia superior a 0,25 y sobre todo superior a 0,30. Las espumas de la presente invención sirven para absorber el sonido en el intervalo de 250 hasta 2000 Hz, con lo cual su capacidad de absorción acústica equivale a los coeficientes medios de absorción acústica preferidos anteriormente indicados. Por ejemplo, la espuma puede estar en contacto con una intensidad de sonido de al menos 50 decibelios, como es el caso de un vehículo con un motor de combustión.

La lista anterior es solo un ejemplo de varias aplicaciones adecuadas. Los profesionales expertos pueden imaginar fácilmente otras aplicaciones sin apartarse del ámbito o espíritu de la presente invención.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y no limitan de ningún modo el alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

Métodos de ensayo

a) Mediciones de índice de fluidez

5 El peso molecular de las composiciones poliméricas utilizables en la presente invención se indica convenientemente mediante una medición del índice de fluidez según la norma ASTM D-1238, condición 190°C/2,16 kg (formalmente conocida como "condición (E)" y también I₂). El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por tanto cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de fluidez, aunque la relación no es lineal.

b) Análisis de estireno

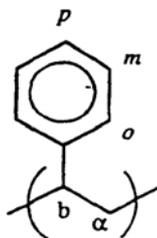
10 El contenido de estireno en el interpolímero y la concentración de homopolímero atáctico de estireno como impureza en los interpolímeros ESI se determinó por resonancia magnética nuclear protónica (RMN ¹H). Todas las muestras de RMN protónica se prepararon en 1, 1, 2, 2-tetracloroetano-d₂ (tce-d₂). Las soluciones resultantes contenían 1 - 3 por ciento de polímero, aproximadamente. Los interpolímeros se pesaron directamente en unos tubos de muestra de 5 mm. Con una jeringa se añadió un alícuota de 0,75 ml de tce-d₂ y el tubo se cerró herméticamente con un tapón bien ajustado. Las muestras se calentaron a 85°C para ablandar el interpolímero. Para favorecer el mezclado las muestras cerradas con tapón se pusieron ocasionalmente a reflujo, utilizando una pistola de calor.

15 Los espectros de RMN protónica con la muestra a 80°C se juntaron y refirieron a los protones residuales de tce-d₂ a 5,99 ppm. Se recogieron por triplicado los datos de cada muestra, usando las siguientes condiciones instrumentales:

20	Amplitud de barrido	5000 Hz
	Tiempo de adquisición	3,002 seg
	Ancho de pulso	8 mseg
	Frecuencia	300 MHz
25	Retardo	1 seg
	Transitorios	16

El tiempo total de análisis fue de 10 minutos.

30 Primero se obtuvo un espectro de una muestra de poliestireno (de M_w 192.000). El poliestireno tiene cinco tipos distintos de protones que se pueden distinguir por RMN protónica. En la figura 1 estos protones están marcados como b, ramificado; α, alfa; o, orto; m, meta; p, para. En cada unidad repetida del polímero hay un protón ramificado, dos protones alfa, dos protones orto, dos protones meta y un protón para.



35 El espectro RMN de poliestireno homopolímero tiene una resonancia centrada alrededor de un desplazamiento químico de 7,1 ppm, el cual se cree que corresponde a los tres protones orto y para. El espectro también incluye otro pico centrado alrededor de un desplazamiento químico de 6,6 ppm. Este pico corresponde a los protones meta. Otros picos a 1,5 y 1,9 ppm aproximadamente corresponden a los tres protones alifáticos (alfa y ramificado).

40 Las intensidades relativas de las resonancias de cada uno de estos protones se determinaron por integración. La integral correspondiente a la resonancia a 7,1 ppm se denominó PS_{7,1}. La correspondiente a la resonancia a 6,6 ppm se denominó PS_{6,6} y la correspondiente a los protones alifáticos (integrada en el intervalo 0,8-2,5 ppm) se denominó P_{Sal}. La relación teórica de PS_{7,1} : PS_{6,6} : P_{Sal} es 3:2:3 o 1,5:1:1,5. Para el poliestireno homopolímero atáctico todos los espectros tuvieron la relación de integración 1,5:1:1,5 esperada. En base a los protones marcados en la figura 1 como α y b, respectivamente, se predice una relación alifática de 2 a 1. Esta relación también se observó cuando los dos picos alifáticos se integraron por separado. Además se encontró una relación 5 a 3 de protones aromáticos a alifáticos, tal como predecían las consideraciones teóricas.

50 Luego se obtuvo el espectro RMN ¹H del interpolímero ESI. Este espectro presentaba unas resonancias centradas aproximadamente a 7,1 ppm, 6,6 ppm y en la región alifática. No obstante el pico a 6,6 ppm era bastante más débil en el interpolímero ESI que en el poliestireno homopolímero. Se cree que la debilidad relativa de este pico es debida a que en el copolímero ESI los protones meta resuenan en la región de 7,1 ppm. Por lo tanto los únicos protones que producen el pico a 6,6 ppm son los protones meta del poliestireno homopolímero atáctico, que en el ESI es una impureza. Por consiguiente el pico centrado aproximadamente a 7,1 ppm incluye protones orto, meta y para de los anillos aromáticos del interpolímero ESI, así como los protones orto y para de los anillos aromáticos de la impureza

de poliestireno homopolímero. Los picos de la región alifática incluyen resonancias de protones alifáticos, tanto del interpolímero ESI como de la impureza de poliestireno homopolímero.

5 Las intensidades relativas de los picos se determinaron nuevamente por integración. El pico centrado alrededor de 7,1 ppm está indicado abajo como $I_{7,1}$, el centrado alrededor de 6,6 ppm como $I_{6,6}$ y el de la región alifática es I_{al} .

$I_{7,1}$ incluye un componente atribuible a los protones aromáticos del interpolímero ESI y un componente atribuible a los protones orto y para de los anillos aromáticos de la impureza de poliestireno homopolímero. Por tanto

10
$$I_{7,1} = I_{c7,1} + I_{ps7,1}$$

donde $I_{c7,1}$ es la intensidad de la resonancia a 7,1 ppm atribuible a los protones aromáticos del interpolímero e $I_{ps7,1}$ es la intensidad de la resonancia a 7,1 ppm atribuible a los protones orto y meta del poliestireno homopolímero.

15 Teniendo en cuenta consideraciones teóricas confirmadas por el espectro RMN H^1 del poliestireno homopolímero, la intensidad de la resonancia a 7,1 ppm atribuible a la impureza de poliestireno homopolímero ($I_{ps7,1}$) equivale a 1,5 veces la intensidad de la resonancia a 6,6 ppm, lo cual proporciona una base para determinar la $I_{c7,1}$ a partir de los valores medidos, del modo siguiente:

20
$$I_{c7,1} = I_{7,1} - 1,5(I_{6,6})$$

De modo similar I_{al} se puede resolver en resonancias atribuibles al ESI y a la impureza de poliestireno homopolímero mediante la relación:

25
$$I_{al} = I_{cal} + I_{psal}$$

donde I_{cal} es la intensidad atribuible a los protones alifáticos del interpolímero e I_{psal} es la intensidad atribuible a los protones alifáticos de la impureza de poliestireno homopolímero. De nuevo es sabido por consideraciones teóricas y por el espectro del poliestireno homopolímero atáctico que I_{psal} equivaldrá a 1,5 veces $I_{6,6}$. Por lo tanto la siguiente relación proporciona una base para determinar la I_{cal} a partir de los valores medidos:

30
$$I_{cal} = I_{al} - 1,5(I_{6,6})$$

Entonces el porcentaje en moles de etileno y estireno en el interpolímero se calcula como sigue:

35
$$S_c = I_{c7,1}/5$$

$$e_c = (I_{cal} - (3 \times S_c))/4$$

40
$$E = e_c/(S_c + e_c),$$

y
$$S = s_c/(S_c + e_c),$$

45 donde E y S son respectivamente las fracciones molares del etileno y estireno copolimerizados contenidas en el interpolímero.

El porcentaje en peso de etileno y estireno se calculó mediante las ecuaciones

50
$$\% \text{ e.p. } E = \frac{100\% \times 28 E}{(28 E + 104 S)}$$

y
$$\% \text{ e.p. } S = \frac{100\% \times 104 S}{(28 E + 104 S)}$$

55

El porcentaje en peso de impureza de poliestireno homopolímero en el ESI se determinó luego mediante la siguiente ecuación:

60
$$\% \text{ e.p. } PS = \frac{100\% \times \% \text{ e.p. } S \times (I_{6,6}/2S)}{100 - [\% \text{ e.p. } S \times (I_{6,6}/2S)]}$$

65 El contenido total de estireno también se determinó por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Materiales usados para preparar las espumas de la presente invención

- 5 1. El LDPE 1 está disponible en el comercio como LDPE 400R, que es un polietileno de baja densidad (LDPE) con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min y puede adquirirse de la firma The Dow Chemical Company.
- 10 2. El LDPE 2 está disponible en el comercio como LDPE 620i, que es un polietileno de baja densidad (LDPE) con un valor de 0,924 g/cc y un índice de fluidez de 1,8 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg) y puede adquirirse de la firma The Dow Chemical Company.
- 15 3. El ESI 1 está disponible en el comercio como DS201, que es un interpolímero sustancialmente aleatorio de etileno-estireno (ESI) con un contenido nominal de estireno del 37,5% en moles (69% e.p.) y un índice de fluidez de 1 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg) y puede adquirirse de la firma The Dow Chemical Company.
- 20 4. El HMS PP 1 está disponible en el comercio como Profax PF814, que es un polipropileno con alta resistencia de la masa fundida y tiene un índice de fluidez de 3 dg/min (según ASTM D1238, 230°C/2,16 kg) y puede adquirirse de la firma Montell.
- 25 5. El PE-68[®] es un retardante de llama bromado que lleva un 68% e.p. de bromo (concentrado de tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) al 30% en LDPE) y es una marca comercial de la firma The Great Lakes Chemical, de la cual puede adquirirse.
- 30 6. El TRUTINT[®] 50 es trióxido de antimonio, SbO₃, con un tamaño medio de partícula de 3 micras (empleado como un concentrado del 80% en LDPE) y es una marca comercial de la firma The Great Lakes Chemical, de la cual puede adquirirse.
- 35 7. El TMS[®] es trióxido de antimonio, SbO₃, con un tamaño medio de partícula de 1,5 micras (empleado como un concentrado del 80% en LDPE) y es una marca comercial de la firma The Great Lakes Chemical, de la cual puede adquirirse.
- 40 8. El CHLOREZ[®] 700 es una parafina clorada que contiene 70% e.p. de cloro y es una marca comercial de la firma Dover Chemical Corporation, de la cual puede adquirirse.
- 45 9. El CHLOREZ[®] 760 es una parafina clorada que contiene 74% e.p. de cloro y es una marca comercial de la firma Dover Chemical Corporation, de la cual puede adquirirse.
- 50 10. El SAYTEX[®] HP-900 es un hexabromociclododecano que contiene aproximadamente 75% e.p. de bromo y es una marca comercial de la firma Albemarle Corporation, de la cual puede adquirirse.

40 Ejemplo 1

Este ejemplo explica el método experimental para determinar la presión crítica de preespumación en la matriz para una formulación de polietileno ignifugada. Las espumas relacionadas en la tabla 1 se prepararon con un equipo de extrusión comercial. La extrusora monohusillo de laboratorio constaba de una zona de alimentación para aditivos sólidos y resinas, una zona de fusión y una zona de dosificación. Asimismo había una zona de mezcla con una abertura para inyectar el agente de soplado y los aditivos líquidos, una zona refrigerada para enfriar uniformemente la masa fundida a la temperatura de espumación y una matriz. La temperatura de espumación es la temperatura óptima para espumar el gel, es decir, cuando la masa fundida tiene una resistencia suficiente para estabilizar la espuma y evitar el colapso de las celdas. La masa fundida se extruye a través de una matriz a temperatura y presión ambientales, para expandir el gel y estabilizar la espuma resultante.

Desde una tolva de alimentación se introdujo en la extrusora polietileno de baja densidad (LDPE 1) con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg). El nivel de aditivos empleado en la formulación se indica en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. Se incorporaron los siguientes aditivos: 0,3 ppc de monostearato de glicerilo, 4 ppc del retardante de llama bromado (PE-68, tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE) y 2 ppc del agente sinérgico (Trutint[®] 50, trióxido de antimonio, concentrado al 80% en LDPE). Se inyectaron 9 ppc de isobutano en la zona de mezcla. La temperatura de la zona de enfriamiento y del bloque de la matriz se rebajó gradualmente al intervalo de la temperatura de espumación para producir espuma estable. A la temperatura de 108°C en la matriz se cambió la abertura de la misma para variar su presión. Los resultados del cambio de presión de la matriz en el tamaño de la celda y en el aspecto de la espuma se muestran en la tabla 1. A una presión elevada en la matriz (> 3000 kPa) la espuma tuvo una nucleación importante y el tamaño de la celda fue pequeño. Al disminuir la presión en la matriz mejoró la calidad de la espuma y aumentó el tamaño de celda. Por último, a la presión de preespumación la calidad de la espuma se deterioró bruscamente (piel muy áspera por rotura de las celdas superficiales) y se oyó un ruido de crepitación en la matriz debido al rápido desprendimiento del agente de soplado. Para esta formulación, la presión crítica de preespumación es de 650 kPa.

Tabla 1

Ejemplo	Presión en la matriz, kPa	Abertura de la matriz ¹ , mm	Tamaño medio de celda ² , mm	Observaciones
Ej. 1	3530	0,82	4,37	Espuma colapsada
Ej. 1	3060	0,88	4,01	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 1	2590	1,00	4,85	Espuma ligeramente colapsada

(continuación)

5

Ejemplo	Presión en la matriz, kPa	Abertura de la matriz ¹ , mm	Tamaño medio de celda ² , mm	Observaciones
Ej. 1	2420	1,10	5,58	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 1	2030	1,28	5,02	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 1	1850	1,32	5,74	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 1	1680	1,52	6,13	Calidad de espuma moderada
Ej. 1	1390	1,64	6,46	Calidad de espuma buena
Ej. 1	1250	1,76	6,97	Calidad de espuma buena
Ej. 1	1180	2,00	8,52	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 1	980	2,20	7,87	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 1	920	2,20	8,23	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 1	830	2,36	11,59	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 1	760	2,50	11,95	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 1	650	2,64	10,13	Inicio de preespumación, piel áspera
Ej. 1	490	2,90	10,08	Preespumación importante, piel muy áspera

¹ anchura de la matriz: 6 mm² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576Ejemplo 2

10

Este ejemplo también explica el método experimental para determinar la presión crítica de preespumación en la matriz para una formulación de polietileno ignifugada.

15

Se espumó una formulación análoga a la utilizada en el ejemplo 1, empleando un mayor nivel de monostearato de glicerilo (GMS). Los niveles de aditivos empleados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. El nivel de GMS utilizado fue de 1,3 ppc. Todas las demás condiciones de proceso fueron las mismas que en ejemplo 1. La temperatura de espumación fue de 108°C. En la tabla 2 figuran las espumas preparadas. En este caso la presión crítica de preespumación de la formulación está comprendida entre 350 kPa y 720 kPa.

Tabla 2

Ejemplo	Presión en la matriz, kPa	Abertura de la matriz ¹ , mm	Tamaño medio de celda ² , mm	Observaciones
Ej. 2	1220	1,54	5,76	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 2	940	1,80	6,77	Calidad de espuma moderada
Ej. 2	820	1,94	7,17	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 2	720	2,16	8,89	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 2	350	3,00	n.d. ³	Preespumación, superficie de la piel áspera

¹ anchura de la matriz: 6 mm² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576³ tamaño de celda no medido debido a su muy mala calidad

20

Ejemplo 3

25

El ejemplo siguiente también explica el método experimental para determinar la presión crítica de preespumación en la matriz para una formulación de polietileno no ignifugada, similar a la usada en el ejemplo 2 pero sin el retardante de llama bromado ni el agente sinérgico. La temperatura de espumación fue de 108°C; todas las demás condiciones de proceso fueron las mismas que antes. En la tabla 3 figuran las espumas preparadas. En este caso la presión crítica de preespumación de la formulación es de 760 kPa.

Tabla 3

30

Ejemplo	Presión en la matriz, kPa	Abertura de la matriz ¹ , mm	Tamaño medio de celda ² , mm	Observaciones
---------	---------------------------	---	---	---------------

Ej. 3	3530	0,78	7,02	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 3	3260	0,82	6,75	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 3	2830	0,93	7,22	Espuma ligeramente colapsada
Ej. 3	2460	1	8,58	Calidad de espuma moderada
Ej. 3	2210	1,08	8,58	Calidad de espuma moderada
Ej. 3	1900	1,25	8,52	Calidad de espuma moderada
Ej. 3	1620	1,4	8,59	Calidad de espuma buena

(continuación)

Ejemplo	Presión en la matriz, kPa	Abertura de la matriz ¹ , mm	Tamaño medio de celda ² , mm	Observaciones
Ej. 3	1480	1,47	9,99	Calidad de espuma buena
Ej. 3	1390	1,62	9,78	Calidad de espuma buena
Ej. 3	1200	1,72	9,69	Calidad de espuma buena
Ej. 3	940	1,9	11,05	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 3	920	2	9,49	Calidad de espuma buena, celdas grandes
Ej. 3	760	2,2	10,6	Inicio de preespumación, crepitación en matriz
Ej. 3	630	2,5	10,89	Piel áspera en los bordes
Ej. 3	590	2,7	11,25	Piel áspera en los bordes
Ej. 3	530	3	10,8	Preespumación importante, piel muy áspera

¹ anchura de la matriz: 6 mm
² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576

Ejemplo 4

5 Este ejemplo describe la formulación y las condiciones de proceso para elaborar espuma acústica de celda grande con retardantes de llama y agentes sinérgicos.

10 Las espumas se prepararon con un equipo de extrusión comercial. La extrusora monohusillo piloto constaba de una zona de alimentación para aditivos sólidos y resinas, una zona de fusión y una zona de dosificación. Asimismo había una zona de mezcla con una abertura para inyectar el agente de soplado y los aditivos líquidos, una zona refrigerada para enfriar uniformemente la masa fundida a la temperatura de espumación y una matriz. Entre las zonas de mezcla y dosificación había una bomba de engranajes para estabilizar el flujo de la masa fundida. La temperatura de espumación es la temperatura óptima para espumar el gel, es decir, cuando la masa fundida tiene una resistencia suficiente para estabilizar la espuma y evitar el colapso de las celdas. La masa fundida se extruye a través de una matriz a temperatura y presión ambientales, para expandir el gel y estabilizar la espuma resultante.

20 Para este ejemplo 4 se alimentó a la extrusora polietileno de baja densidad con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg). Los niveles de aditivos empleados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. Para la espuma comparativa (ej. comp. 1) se empleó el siguiente aditivo: 0,1 ppc de antioxidante Irganox 1010 (tetrakis [metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano. En la zona de mezcla se inyectaron 8,5 ppc de isobutano y 1,5 ppc de monoestearato de glicerilo fundido. Para ignifugar la espuma del ejemplo 4 se añadieron los siguientes ingredientes a la formulación: 5 ppc del retardante de llama bromado (PE-68, tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE) y 1,4 ppc del agente sinérgico (TMS[®], trióxido de antimonio de 1,5 micras de tamaño medio de partícula, concentrado al 80% en LDPE).

30 El tiempo de permanencia del gel en la línea de extrusión fue de 45 min. El gel alcanzó su máxima temperatura en la zona de mezcla (200°C) y su máxima presión a la salida de la bomba de engranajes (18540 kPa). El gel caliente se enfrió a la temperatura de espumación (104°C). La temperatura del gel en la matriz ajustable (50 mm de anchura x 3,3 mm de altura) se mantuvo a 104°C y la presión del gel en la matriz se mantuvo a 1300 kPa. Obsérvese que la presión en la matriz es aproximadamente el doble de la presión crítica de preespumación en la matriz. Se obtuvo una espuma macrocelular de excelente calidad.

35 El tamaño medio de celda de la espuma comparativa (ej. comp. 1), elaborada sin aditivos ignífugos, era de 11,7 mm y su densidad inicial de 47,8 kg/m³.

40 El tamaño medio de celda de la espuma del ejemplo 4, elaborada con los aditivos ignífugos, era de 10,4 mm y su densidad inicial de 33,5 kg/m³.

La espuma comparativa (ej. comp. 1) no pasó los ensayos de resistencia al fuego DIN-4102 B2 y UL-94. La espuma ignifugada (ejemplo 4) pasó el ensayo DIN-4102 con la clasificación B2 (con el papel ardiendo) y el ensayo UL-94 con la clasificación 94 HF-2 (con gotas ardiendo).

La espuma comparativa (ej. comp. 1) y la espuma ignifugada (ejemplo 4), ambas con piel, sin perforaciones y con un grosor de 25 mm, se sometieron al ensayo de comportamiento acústico según la norma ASTM E-1050 (método del tubo de impedancias). Los resultados acústicos abajo tabulados indican que la espuma comparativa (ej. comp. 1) y la espuma ignifugada (ejemplo 4) son muy comparables.

5

Tabla 4

Muestra	Coeficientes de absorción de sonido (CAS)					CAS máx. (0-4000 Hz)		Promedio
	250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz	CAS máx.	Frecuencia ¹	CAS ²
Ej. comp. 1	0,075	0,45	0,7	0,35	0,55	0,825	800	0,39
Ejemplo 4	0,075	0,35	0,75	0,425	0,4	0,825	800	0,40

¹ Frecuencia correspondiente a la máxima absorción de sonido
² CAS promedio es el CAS medio de las siguientes frecuencias: 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz y 2000 Hz

Ejemplo 5

10

Este ejemplo detalla el efecto que los agentes de nucleación empleados en la formulación producen en el tamaño de celda de la espuma y por tanto en las propiedades acústicas.

La formulación se hizo en mismo equipo comercial de extrusión descrito en el ejemplo 4. Para este ejemplo se alimentó a la extrusora una mezcla 85/15% e.p. de un polietileno de baja densidad (LDPE 1), con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), y un interpolímero de etilenoestireno sustancialmente aleatorio (ESI 1) con un contenido nominal de estireno del 69% e.p. y un índice de fluidez de 1 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg). Los niveles de aditivos empleados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. La resina ESI 1 contenía 1 ppc aproximadamente de talco en polvo como aditivo antibloqueo, que actúa como un potente agente de nucleación. En la zona de mezcla se inyectaron 8,5 ppc de isobutano y 1,5 ppc de monoestearato de glicerilo fundido. Se añadió a la extrusora 0,1 ppc de antioxidante Irganox[®] 1010 (tetrakis [metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnato)] metano y 3,2 ppc de concentrado de negro de humo. Como aditivación ignífuga llevaba 5,5 ppc del retardante de llama bromado (PE-68, tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE) y 0,55 ppc del agente sinérgico (TMS[®], trióxido de antimonio de 1,5 micras de tamaño medio de partícula, concentrado al 80% en LDPE).

El tiempo de permanencia del gel en la línea de extrusión fue de 45 min. El gel alcanzó su máxima temperatura en la zona de mezcla (197°C) y su máxima presión a la salida de la bomba de engranajes (17000 kPa). El gel caliente se enfrió a la temperatura de espumación (106°C). La temperatura del gel en la matriz ajustable (50 mm de anchura x 3,3 mm de altura) se mantuvo a 103,4°C y la presión del gel en la matriz se mantuvo a 1170 kPa. Obsérvese que la presión en la matriz es aproximadamente el doble de la presión crítica de preespumación en la matriz. Se obtuvo una espuma macrocelular de excelente calidad.

Para el producto procesado con la aditivación ignífuga (ej. 5) el tamaño medio de celda fue de 5,5 mm y la densidad inicial de 31,7 kg/m³. El tamaño de celda es notablemente menor que el del ejemplo 4.

La espuma ignifugada pasó el ensayo UL-94 con la clasificación 94 HBF y el ensayo del túnel de Steiner según la norma ASTM E-84 con la clasificación correspondiente a la Clase A.

40

La espuma ignifugada con piel, sin perforaciones, de 25 mm de grosor, se sometió al ensayo de comportamiento acústico según la norma ASTM E-1050 (método del tubo de impedancias). Los resultados están tabulados abajo:

Tabla 5

45

Ejemplo	Coeficientes de absorción de sonido (CAS)					CAS máx. (0-4000 Hz)		Promedio
	250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz	CAS máx.	Frecuencia ¹	CAS ²
Ej. 5	0,1	0,2	0,175	0,2	0,35	0,35	4000	0,17

¹ Frecuencia correspondiente a la máxima absorción de sonido
² CAS promedio es el CAS medio de las siguientes frecuencias: 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz y 2000 Hz. La ignifugación de la espuma es adecuada. La acústica de la espuma de menor tamaño de celda no es tan buena como la de la espuma de mayor tamaño de celda del ejemplo 4. El tamaño de celda tiene claramente un gran impacto en la absorción del sonido. Por lo tanto las formulaciones de espuma deberían contener bajos niveles, preferiblemente cero, de agentes de nucleación tales como talco (silicato magnésico), estearato cálcico o estearato bórico.

Ejemplo 6

Este ejemplo detalla el efecto de aditivos tales como el monoestearato de glicerilo y las mezclas de propilenglicol/etanol en el tamaño de celda de la espuma y por tanto en las propiedades acústicas.

Se hicieron ensayos con el equipo y las condiciones de proceso detalladas en el ejemplo 1. Los niveles de aditivos empleados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. Se usó la siguiente formulación: un polietileno de baja densidad (LDPE 1), con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), 9 ppc de isobutano, 5 ppc del retardante de llama bromado (PE-68, tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE) y 2 ppc del agente sinérgico (Trutint[®] 50, trióxido de antimonio, concentrado al 80% en LDPE). El nivel de monoestearato de glicerilo (GMS) (porcentaje en peso sobre polímero) se varió manteniendo constantes todas las demás condiciones. Los resultados se presentan en la tabla 6 e indican que un aumento del nivel de GMS produce un incremento del tamaño de celda, aunque más allá de un valor crítico lo reduce. Obsérvese que el GMS aumenta el tamaño de celda durante la espumación y proporciona estabilidad dimensional durante el envejecimiento.

Tabla 6

Ejemplo	Nivel de GMS ¹ , ppc	Tamaño medio de celda ² , mm
Ej. 6a	2,5	5,9
Ej. 6b	5,0	7,3
Ej. 6c	7,5	4,4

¹ partes en peso por cien partes en peso de polímero
² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576

Ejemplo 7

Se hicieron ensayos con el equipo y las condiciones de proceso detalladas en el ejemplo 4. Se usó la siguiente formulación: una mezcla 70/30% e.p. de un polietileno de baja densidad (LDPE 1), con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), y un interpolímero sustancialmente aleatorio de etileno-estireno (ESI 1) con un contenido nominal de estireno del 69% e.p. y un índice de fluidez de 1 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), 9 ppc de isobutano, 0,4 ppc de monoestearato de glicerilo, 0,1 ppc de antioxidante Irganox 1010 (tetrakis [metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano y 1,5 ppc de concentrado de negro de humo. El nivel de la mezcla de propilenglicol/etanol (PPG/EtOH) 75/25 se varió manteniendo constantes todas las demás condiciones. Los resultados se presentan en la tabla 7A y demuestran que un aumento del nivel de la mezcla de propilenglicol/etanol por encima del rango estudiado produce un incremento del tamaño de celda y contrarresta algunas de las tendencias nucleadoras de los aditivos ignífugos.

TABLA 7A

Ejemplo	Nivel de PPG/EtOH ¹ , ppc	Tamaño medio de celda ² , mm
Ej. 7a	0,0	4,0
Ej. 7b	1,35	5,5
Ej. 7c	2,0	6,0

¹ partes en peso por cien partes en peso de polímero
² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576

También se usó la siguiente formulación de resina, que comprendía polietileno, polipropileno e interpolímeros de etileno-estireno: mezcla 28/2/70% e.p. de un polietileno de baja densidad (LDPE 1), con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), y un interpolímero sustancialmente aleatorio de etileno-estireno (ESI 1) con un contenido nominal de estireno del 69% e.p. y un índice de fluidez de 1 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg) y un polipropileno con gran resistencia de masa fundida (HMS PP 1) y un índice de fluidez de 3 g/min (según ASTM D1238, 230°C/2,16 kg).

Los niveles de aditivos empleados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica: 8 ppc de isobutano, 0,3 ppc de monoestearato de glicerilo, 0,1 ppc de antioxidante Irganox 1010 (tetrakis [metileno(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano y 1,5 ppc de concentrado de negro de humo. La ignifugación comprendía 3,8 ppc de tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) (PE[®] 68) y 1,5 ppc de trióxido de antimonio Trutint[®] 50. El nivel de la mezcla de propilenglicol/etanol (PPG/EtOH) 75/25 se varió manteniendo constantes todas las demás condiciones. Los resultados se presentan en la tabla 7B y demuestran que un aumento del nivel de la mezcla de propilenglicol/etanol por encima del rango estudiado produce un incremento del tamaño de celda y contrarresta algunas de las tendencias nucleadoras de los aditivos ignífugos.

TABLA 7B

Ejemplo	Nivel de PPG/EtOH ¹ , ppc	Tamaño medio de celda ² , mm
Ej. 7d	0,0	4,2

Ej. 7e	2,0	6,5
¹ partes en peso por cien partes en peso de polímero		
² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576		

Las espumas de los ejemplos 7d y 7e preparadas con la mezcla ignífuga PE-68/ Sb₂O₃ FR superaron el ensayo DIN-4102 con la clasificación B2.

5 Ejemplo 8

Este ejemplo describe la formulación y las condiciones de proceso para preparar espumas de celda grande con retardantes de llama y agentes sinérgicos.

10 Se hicieron ensayos con un equipo y condiciones de proceso similares a las empleadas en el ejemplo 4. Se usaron las siguientes resinas: mezcla 85/15% e.p. de polietileno de baja densidad (LDPE 1), con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), y un interpolímero sustancialmente aleatorio de etileno-estireno (ESI 1) con un contenido nominal de estireno del 69% e.p. y un índice de fluidez de 1 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg). Los niveles de aditivos empleados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. Se dosificaron a la extrusora 0,1 ppc de antioxidante Irganox (tetrakis [metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano. Los retardantes de llama empleados incluían agentes bromados (PE[®] 68, tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE y agentes clorados (Chlorez[®] 700). Como agente sinérgico inorgánico se utilizó trióxido de antimonio (TMS[®], concentrado al 80% en LDPE). En la zona de mezcla se inyectaron 8,5 ppc de isobutano y 1,5 ppc de monoestearato de glicerilo fundido. En las cuatro primeras tandas no se usaron concentrados de color, a fin de obtener una espuma blanca, pero en las dos últimas se emplearon 3,2 ppc de concentrado de negro de humo para obtener una espuma negra. En la espuma de control (ej. 2 comparativo) no se usó ni retardante de llama ni agente sinérgico.

25 El tiempo de permanencia del gel en la línea de extrusión fue de 45 min. El gel alcanzó su máxima temperatura en la zona de mezcla (unos 197°C) y su máxima presión a la salida de la bomba de engranajes (unos 18200 kPa). El gel caliente se enfrió a la temperatura de espumación (105°C). La temperatura del gel en la matriz ajustable (50 mm de anchura x 3,2 mm de altura) se mantuvo a 105°C y la presión del gel en la matriz a 1260 kPa. Obsérvese que la presión en la matriz es aproximadamente el doble de la presión crítica de preespumación en la matriz.

30

Tabla 8

Ejemplo	Retardante de llama, ppc ¹	Agente sinérgico, ppc ¹	Presión en la matriz, kPa	Tamaño medio de celda, mm ²	Densidad ³ , kg/m ³
Ej. comp.2	Ninguno	Ninguno	1260	6,0	34,0
Ej. 8a	PE-68, 3	Sb ₂ O ₃ , 1	1240	6,0	34,3
Ej. 8b	PE-68, 5	Sb ₂ O ₃ , 1	1130	6,0	34,2
Ej. 8c	Chlorez [®] 700, 2,25	Sb ₂ O ₃ , 2,25	1170	4,6	30,2
Ej. 8d	PE-68, 3	Sb ₂ O ₃ , 1	1220	6,4	34,0
Ej. 8e	PE-68, 5,5	Sb ₂ O ₃ , 0,55	1170	5,5	31,7
¹ partes en peso por cien partes en peso de polímero					
² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576					
³ densidad medida según ASTM D3575 sufijo W método B					

35 En la tabla 8 figuran las propiedades de las espumas. Todas las ignifugaciones produjeron espumas de excelente calidad con tamaños de celda medios a grandes, lo cual indica que las formulaciones tienen un bajo potencial de nucleación. La espuma de control (ej. comp. 2) no pasó el ensayo DIN-4102 (clasificación B2). Las espumas del ejemplo 8 hechas con la ignifugación PE-68/Sb₂O₃ FR pasaron el ensayo UL-94 con la clasificación correspondiente a la Clase A.

40 Ejemplo 9

Este ejemplo describe la formulación y las condiciones de proceso para preparar espumas de celda grande con una mezcla binaria de retardantes de llama bromados y clorados, en combinación con un agente sinérgico.

45 Se hicieron ensayos con un equipo y condiciones de proceso muy similares a las empleadas en el ejemplo 4. Se utilizó polietileno de baja densidad (LDPE 1), con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg). Los niveles de aditivos usados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. Se dosificaron a la extrusora 0,1 ppc de antioxidante Irganox (tetrakis [metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano. Los retardantes de llama empleados incluían una mezcla ternaria de 4,1 ppc del agente bromado PE[®] 68 (tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE), con 2 ppc del agente clorado Chlorez[®] 700 y 2 ppc de trióxido de antimonio

50

como agente sinérgico inorgánico (TMS[®], concentrado en LDPE). En la zona de mezcla se inyectaron 9 ppc de isobutano y 0,2 ppc de monoestearato de glicerilo fundido. En las tandas se usaron 1,5 ppc de concentrado de negro de humo para producir una espuma negra.

- 5 El tiempo de permanencia del gel en la línea de extrusión fue de 45 min. El gel alcanzó su máxima temperatura en la zona de mezcla (unos 197°C) y su máxima presión a la salida de la bomba de engranajes (unos 12106 kPa). El gel caliente se enfrió a la temperatura de espumación (108°C). La temperatura del gel en la matriz ajustable (50 mm de anchura) se mantuvo a 106°C.

Tabla 9

10

Ejemplo	Retardante de llama, ppc ¹	Agente sinérgico, ppc ¹	Tamaño medio de celda, mm ²	Densidad ³ , kg/m ³
Ej. 9	PE-68, 4,1 Chlorez [®] 700, 2,25	Sb ₂ O ₃ , 2	6,3	33,9
¹ partes en peso por cien partes en peso de polímero ² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576 ³ densidad medida según ASTM D3575 sufijo W método B				

- 15 En la tabla 9 figuran las propiedades de las espumas. Todas las ignifugaciones produjeron espumas de excelente calidad con tamaños de celda medios a grandes, lo cual indica que las formulaciones tienen un bajo potencial de nucleación. La espuma del ej. 9 preparada con la ignifugación PE-68/Chlorez[®] 700/Sb₂O₃ FR pasó el ensayo UL-94 con la clasificación HF-1 y el ensayo DIN-4102 con la clasificación B2.

Ejemplo 10

- 20 Este ejemplo describe la formulación y las condiciones de proceso para preparar espumas de celda grande con una mezcla de polietileno y polipropileno con retardantes de llama y agentes sinérgicos.

- 25 Se hicieron ensayos con un equipo y condiciones de proceso muy similares a las empleadas en el ejemplo 4. Se usaron las siguientes resinas: una mezcla 40/60% e.p. de un polietileno de baja densidad (LDPE 1), con un valor de 0,925 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), y un polipropileno con gran resistencia de masa fundida (HMS PP 1) y un índice de fluidez de 3 g/min (según ASTM D1238, 230°C/2,16 kg). Los niveles de aditivos usados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. Se dosificaron a la extrusora 0,1 ppc de antioxidante Irganox (tetrakis [metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano). Los retardantes de llama empleados incluían agentes bromados (PE[®] 68 (tetra-bromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE) y agentes clorados Chlorez[®] 700. Como agente sinérgico inorgánico se utilizó trióxido de antimonio (TMS[®], concentrado al 80% en LDPE). En la zona de mezcla se inyectaron 10 ppc de isobutano. En las tandas se usaron 1,5 ppc de concentrado de negro de humo para producir una espuma negra. La espuma de control no llevaba retardantes de llama ni agentes sinérgicos.

- 35 El tiempo de permanencia del gel en la línea de extrusión fue de 45 min. El gel alcanzó su máxima temperatura en la zona de mezcla (unos 225°C) y su máxima presión a la salida de la bomba de engranajes (unos 21474 kPa). El gel caliente se enfrió a la temperatura de espumación (155°C). La temperatura del gel en la matriz ajustable (50 mm de anchura) se mantuvo a 152°C.

Tabla 10

Ejemplo	Retardante de llama, ppc ¹	Agente sinérgico, ppc ¹	Tamaño medio de celda, mm ²	Densidad ³ , kg/m ³
Comp.	Ninguno	Ninguno	9	27,5
Ej. 10a	PE-68, 3	Sb ₂ O ₃ , 1	6,5	31,0
Ej. 10b	PE-68, 5 Chlorez [®] 700, 1,5	Sb ₂ O ₃ , 1,5	3,6	28,7
Ej. 10c	PE-68, 3 Chlorez [®] 700, 1	Sb ₂ O ₃ , 1	3,6	28,7
¹ partes en peso por cien partes en peso de polímero ² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576 ³ densidad medida según ASTM D3575 sufijo W método B				

- 40 En la tabla 10 figuran las propiedades de las espumas. Todas las ignifugaciones produjeron espumas de excelente calidad con tamaños de celda medios a grandes, lo cual indica que las formulaciones tienen un bajo potencial de nucleación. La espuma de control (comp.) no pasó el ensayo DIN-4102 (clasificación B2) ni el ensayo UL-94. Las espumas del ej. 10 preparadas con la ignifugación PE-68/ Sb₂O₃ FR pasaron el ensayo DIN-4102 con la clasificación B2 y el ensayo UL-94 con la clasificación HF-1.

Ejemplo 11

- 50 El ejemplo 11 ilustra el efecto de los agentes de nucleación en el tamaño de celda. Este ejemplo también compara las propiedades de la espuma obtenidas con ignifugaciones que llevan agentes sinérgicos inorgánicos y orgánicos.

La formulación y las condiciones de proceso fueron muy similares a las empleadas en la sección anterior. La resina ESI 1 se espolvorea típicamente con talco para evitar el bloqueo (aglomeración de gránulos). Entre los lotes varía el nivel de talco de la resina espolvoreada. Los agentes de nucleación como el talco (silicato magnésico), estearato cálcico, estearato bórico, etc. aumentan el número de núcleos creados durante la espumación y producen celdas pequeñas. El tamaño de celda disminuye al aumentar el nivel de agente de nucleación, pero al sobrepasar un nivel crítico no se observa ningún efecto.

Las propiedades de las espumas se presentan en la tabla 11. La ignifugación con 3 ppc de tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) (PE[®] 68) y 1 ppc de trióxido de antimonio TRUTINT[®] 50 en la misma relación (3:1) que en la sección anterior produjo espumas de celda pequeña (< 3 mm), que son acústicamente inactivas. Esta reducción del tamaño de celda es debida a un mayor nivel de talco en polvo en la formulación. Se añadió a la formulación una ignifugación formada por 3,5 ppc del hexabromociclo-dodecano (HBCD) SAYTEX[®] HP-900 con 0,3 ppc de poli-1,4-diisopropilbenceno (policumilo). Se obtuvo una espuma de tamaño de celda medio (> 3 mm). Para hacer espuma acústica de celda grande se prefieren agentes sinérgicos con un bajo nivel de partículas insolubles, porque tienen menos tendencia a nuclear. La ignifugación también incluía 4,6 ppc de tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) (PE[®] 68) y 1,9 ppc de trióxido de antimonio TRUTINT[®] 50 con porcentaje creciente de ESI.

Para una composición fija de ignifugante (4,6 ppc de tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) (PE[®] 68) y 1,9 ppc de trióxido de antimonio TRUTINT[®] 50) se varió el nivel de ESI (y por tanto el nivel de talco) en la formulación. Los resultados se presentan en la tabla 11 y demuestran que un aumento del nivel de ESI en la mezcla reducía el tamaño de celda debido a la nucleación provocada por el talco espolvoreado. Sin embargo no se observó ningún efecto negativo en la ignifugación dentro del intervalo estudiado, pues todas las espumas pasaron el ensayo de resistencia al fuego con la clasificación B2.

TABLA 11

Ejemplo	Relación LDPE/ESI	Retardante de llama, ppc ¹	Agente sinérgico, ppc ¹	Tamaño medio ² de celda, mm
Ej. 11a	85/15	PE-68, 3	Sb ₂ O ₃ , 1	2,7
Ej. 11b	85/15	SAYTEX [®] HP-900, 3,5	Policumilo, 0,3	4,0
Ej. 11c	100/0	PE-68, 4,6	Sb ₂ O ₃ , 1,9	6,9
Ej. 11d	95/5	PE-68, 4,6	Sb ₂ O ₃ , 1,9	4,4
Ej. 11e	90/10	PE-68, 4,6	Sb ₂ O ₃ , 1,9	2,5

¹ partes en peso por cien partes en peso de polímero
² tamaño medio 3-d de la celda medido según ASTM D3576
 Los ejemplos 11a y 11e son de referencia

La espuma ignifugada pasó el ensayo de resistencia al fuego con la clasificación B2.

Ejemplo 12 (de referencia)

Este ejemplo describe la formulación y las condiciones de proceso para preparar espuma acústica de celda grande con retardantes de llama y agentes sinérgicos. Las espumas se prepararon en un equipo de extrusión comercial. La extrusora monohusillo de escala industrial constaba de una zona de alimentación para aditivos sólidos y resinas, de una zona de fusión y de una zona de dosificación. Asimismo había una zona de mezcla con una abertura para inyectar el agente de soplado y los aditivos líquidos, una zona refrigerada para enfriar uniformemente la masa fundida a la temperatura de espumación y una matriz. Entre las zonas de mezcla y dosificación había una bomba de engranajes para estabilizar el flujo de la masa fundida. Un mezclador estático en la zona refrigerada servía para mantener uniforme la temperatura del gel. La temperatura de espumación es la temperatura óptima para espumar el gel, es decir, cuando la masa fundida tiene una resistencia suficiente para estabilizar la espuma y evitar el colapso de las celdas. La masa fundida se extruye a través de una matriz a temperatura y presión ambientales para expandir el gel y estabilizar la espuma resultante.

Los niveles de aditivos empleados en la formulación se indican en partes en peso por cien partes en peso (ppc) de la mezcla de resina polimérica. Para el ejemplo comparativo 3 se alimentó la extrusora con polietileno de baja densidad (LDPE 2), con un valor de 0,924 g/cc y un índice de fluidez de 1,8 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), junto con 0,3 ppc de antioxidante Irganox (tetrakis [metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)] metano) y 1,5 ppc de pigmento negro concentrado (25% de negro de humo en la misma resina de LDPE). En la zona de mezcla se inyectaron 8,5 ppc de isobutano y 1,5 ppc de monoestearato de glicerilo fundido. Para la tanda con retardante de llama se dosificó una mezcla ignífuga de 3,5 ppc de Chlorez[®] 760 y 3,5 ppc de trióxido de antimonio.

El tiempo de permanencia del gel en la línea de extrusión fue de 45 min. El gel alcanzó su máxima temperatura en la zona de mezcla (unos 192°C) y su máxima presión a la salida de la bomba de engranajes (unos 8800 kPa). El gel caliente se enfrió a la temperatura de espumación (112,5°C). La temperatura de la matriz fija, de sección transversal

variable, se mantuvo a 112,5°C. El cuerpo de la matriz no llevaba un transductor de presión para determinar la de la matriz.

5 Conociendo la geometría de la matriz, la presión en la matriz de la extrusora a escala industrial se puede estimar a partir de la presión en la matriz de la extrusora a escala piloto mediante el siguiente procedimiento, suponiendo que la viscosidad del polímero fundido, la temperatura del gel espumante y la formulación sean iguales en ambas líneas.

10 Los índices de cizallamiento del fluido no newtoniano (γ°) en las dos líneas son por tanto iguales y se determinan por la ecuación de Rabinowitsch:

$$\gamma^\circ = \{(2n + 1)/3n\} * 6Q/(w*h*h)$$

15 donde n es el índice de fluido de ley de potencia ($\tau = \gamma^{on}$), Q es el caudal y w y h son la anchura y la altura de la matriz.

Para la línea piloto el caudal fue de 60 kg/h = 132 lb/hr. La presión en la matriz se determinó para dos ajustes de la rendija de la matriz.

20 Cuando las dimensiones de la rendija eran de 50 mm (1,97") de anchura y 3,3 mm (0,13") de altura, la presión en la matriz fue de 1390 kPa (el doble de la presión crítica de preespumación en la matriz) y el índice de cizallamiento calculado mediante la ecuación anterior (para n = 1) es de 215 seg⁻¹.

25 Cuando las dimensiones de la rendija eran de 50 mm (1,97") de anchura y 0,85 mm (0,03") de altura, la presión en la matriz fue de 3130 kPa (4,5 veces la presión crítica de preespumación en la matriz) y el índice de cizallamiento calculado mediante la ecuación anterior (para n = 1) es de 3341 seg⁻¹.

30 En la línea grande el caudal fue de 1180 kg/h = 2600 lb/hr. La sección transversal de la matriz no es uniforme y hay que determinar un hueco representativo. Esto se hizo dividiendo la matriz en secciones, desde el centro hacia los extremos, y calculando el área aumentativa y acumulativa de cada sección. Luego se representó gráficamente el área acumulativa frente a la distancia de la sección al centro de la matriz, obteniéndose una curva muy poco lineal. Se tomaron diferentes aberturas medias y el área acumulativa se representó de nuevo gráficamente frente a la distancia de la sección a la línea central, obteniéndose una curva lineal con distintas pendientes. La línea mejor ajustada se obtuvo con la abertura media correspondiente al área acumulativa de la sección situada a 2/3 del ancho total, dividida por la distancia de la sección al centro de la matriz. Para la rendija de la matriz grande se calculó una abertura media de 3,22 mm y la anchura efectiva de la matriz fue de 332 mm. El índice de cizallamiento calculado mediante la ecuación anterior fue de 670 seg⁻¹. La presión en la matriz de la línea grande se estimó en 2,4 veces la presión crítica de preespumación en la matriz.

40 Para el ejemplo comparativo 3, preparado sin ignifugantes, el tamaño de celda fue de 7 mm y la densidad inicial fue de 30,4 kg/m³. Para el ejemplo 11, preparado con ignifugantes, el tamaño de celda fue de 4 mm (horizontal) x 12 mm (vertical) y la densidad inicial fue de 30,4 kg/m³.

45 La espuma del ejemplo comparativo 3 no pasó los ensayos de resistencia al fuego según las normas DIN-4102 y UL-94. La espuma ignifugada del ejemplo 12 pasó el ensayo de resistencia al fuego DIN-4102 con la clasificación B2 y el ensayo de resistencia al fuego UL-94 con la clasificación HF1. Las espumas del ejemplo 12 y del ejemplo comparativo 3, ambas con piel, sin perforaciones y de 35 mm de grosor, se sometieron al ensayo de comportamiento acústico según ASTM E-1050 (método del tubo de impedancias). Los resultados acústicos son comparables, tal como resume la tabla 12:

Tabla 12

Muestra	Coeficientes de absorción de sonido (CAS)					CAS máx. (0-4000 Hz)		Promedio CAS ²
	250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz	CAS máx.	Frecuencia ¹	
Ej. comp. 3	0,09	0,52	0,56	0,54	0,46	0,76	630	0,43
Ej. 12	0,11	0,52	0,41	0,45	0,5	0,63	630	0,37

¹ Frecuencia correspondiente a la máxima absorción de sonido
² CAS promedio es el CAS medio de las siguientes frecuencias: 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz y 2000 Hz

Ejemplo 13 (de referencia)

55 Este ejemplo describe la formulación y las condiciones de proceso para preparar espuma acústica de celda grande con diferentes combinaciones retardante de llama/agente sinérgico.

60 Las tandas se procesaron en equipo de extrusión comercial con líneas de distinto tamaño. Para procesar la espuma ignifugada se alimentó a la extrusora una mezcla 97/3 de polietileno de baja densidad (LDPE 2), con un valor de 0,924 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,8 dg/min (según ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), y un interpolímero de etileno-estireno (ESI 1) con un contenido nominal de estireno del 69% y un índice de fluidez de 1 dg/min (según ASTM

- 5 D1238, 190°C/2,16 kg). También se introdujeron 0,5 ppc de antioxidante Irganox (tetrakis [metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnato)] metano y 2 ppc de pigmento negro concentrado (25% de negro de humo en LDPE 2). En la zona de mezcla se inyectaron 9 ppc de isobutano y 0,75 ppc de monoestearato de glicerilo fundido. La primera formulación ignífuga (FR1) llevaba 5 ppc de PE-68 (tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE) y 1,5 ppc de trióxido de antimonio (Trutint[®] 50, de 3 micras de tamaño de partícula, concentrado al 80% en LDPE). La segunda formulación ignífuga (FR2) llevaba 4 ppc de PE-68 (tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil-éter) concentrado al 30% en LDPE) y 2 ppc de trióxido de antimonio (Trutint[®] 50, concentrado al 80% en LDPE).
- 10 El tiempo de permanencia del gel en la línea de extrusión fue de 45 min. El gel alcanzó su máxima temperatura en la zona de mezcla (190°C). El gel caliente se enfrió a la temperatura de espumación (112,5°C). La temperatura de la matriz fija, de sección transversal variable, se mantuvo a 112,5°C. El cuerpo de la matriz no llevaba un transductor de presión para determinar la de la matriz.
- 15 Para la línea grande el caudal fue de 680 kg/h=1500 lb./hr. Para la matriz grande se calculó una abertura media de 3,22 mm y la anchura efectiva de la matriz fue de 332 mm. El índice de cizallamiento calculado por el procedimiento detallado en la sección anterior fue de 386 seg⁻¹. La presión en la matriz de la línea grande se estimó en 2,1 veces la presión crítica de preespumación en la matriz.
- 20 Se obtuvo una espuma de celda grande con un tamaño de 6 mm (horizontal) x 6 mm (extrusión) x 8 mm (vertical). La primera formulación ignífuga pasó el ensayo de resistencia al fuego UL-94 con la clasificación HBF y el ensayo de resistencia al fuego DIN-4102 con la clasificación B2. La segunda formulación ignífuga solo pasó el ensayo de resistencia al fuego UL-94 con la clasificación HBF. Las espumas ignífugas se sometieron al ensayo según ASTM E-1050 (método del tubo de impedancias). Las espumas se ensayaron sin pieles, sin perforar y a 35 mm de grosor.
- 25 Los resultados acústicos están resumidos en la tabla 13

Tabla 13

Muestra	Ignifugación	Coeficientes de absorción de sonido (CAS)					CAS máx. (0-4000 Hz)		Promedio CAS ²
		250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz	CAS máx.	Frecuencia ¹	
Ej. 13a	FR1	0,076	0,311	0,933	0,657	0,768	0,933	1000	0,49
Ej. 13b	FR2	0,070	0,247	0,924	0,662	0,789	0,924	1000	0,48

¹ Frecuencia correspondiente a la máxima absorción de sonido

² CAS promedio es el CAS medio de las siguientes frecuencias: 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz y 2000 Hz

REIVINDICACIONES

1. Espuma acústica macrocelular que comprende
 - (A) uno o más homopolímeros de etileno, uno o más polímeros de α -olefina C_3 - C_{20} o una combinación de ellos;
 - (B) uno o más retardantes de llama halogenados;
 - (C) opcionalmente uno o más polímeros distintos de los del componente A; y
 - (D) opcionalmente uno o más compuestos sinérgicos con los retardantes de llama; de modo que la espuma tenga un tamaño medio de celda, según la norma ASTM D3576, comprendido en el intervalo de 3 mm hasta 15 mm y, para un espesor de 35 mm, un coeficiente medio de absorción del sonido superior a 0,15 medido según la norma ASTM E1050 a 250, 500, 1000 y 2000 Hz.
2. La espuma acústica macrocelular de la reivindicación 1, en que
 - (B) dicho retardante de llama halogenado, el componente B, comprende uno o más compuestos entre: éteres de hexahalodifenilo, éteres de octahalodifenilo, éteres de decahalodifenilo, decahalobifenil-etanos, 1,2-bis(trihalofenoxi)etanos, 1,2-bis(pentahalofenoxi)etanos, hexahalociclododecano, un tetrahalobisfenol-A, etilen(N,N')-bis-tetrahaloftalimidias, tetrabromobisfenol A bis(2,3-dibromopropil éter), anhídridos tetrahalo-ftálicos, hexahalo-bencenos, indanos halogenados, ésteres de fosfato halogenados, parafinas halogenadas, poliestirenos halogenados, polímeros de bisfenol-A y epiclorhidrina halogenados o una combinación de ellos.
3. La espuma acústica macrocelular de la reivindicación 1 o 2, en que
 - (C) el componente C está presente y comprende uno o más polímeros entre: un interpolímero aleatorio, un interpolímero heterogéneo de etileno/ α -olefina, un interpolímero homogéneo de etileno/ α -olefina, una olefina termoplástica, un copolímero en bloque estirénico, un homopolímero o copolímero estirénico, un elastómero, un polímero termoplástico, un polímero termoestable, un homopolímero o copolímero de halogenuro de vinilo o de vinilideno, o una combinación de ellos.
4. La espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que
 - (D) el componente D está presente y comprende uno o más óxidos metálicos, compuestos de boro y peróxidos orgánicos, o una combinación de ellos.
5. La espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que
 - (B) dicho retardante de llama halogenado, el componente B, comprende hexabromociclododecano (HBCD), tetrabromobisfenol-A-bis(2,3-dibromopropil éter), o una combinación de los mismos.
6. La espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que
 - (D) dicho componente sinérgico del retardante de llama, el componente D, está presente y comprende uno o más óxidos de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc, trióxido de aluminio, alúmina, trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, óxido de bismuto, trióxido de molibdeno y trióxido de tungsteno, borato de cinc, silicatos de antimonio, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, ferroceno, peróxido de dicumilo y peróxido de policumilo, o una combinación de los mismos.
7. La espuma acústica macrocelular de la reivindicación 1, en que
 - (A) el componente A es un homopolímero de etileno o un polímero de propileno, o una combinación de ellos;
 - (B) dicho retardante de llama halogenado, el componente B, comprende hexabromociclododecano (HBCD), tetrabromobisfenol-A-bis(2,3-dibromopropil éter), o una combinación de los mismos;
 - (C) el componente C, cuando está presente, comprende un interpolímero heterogéneo de etileno/ α -olefina, un interpolímero homogéneo de etileno/ α -olefina, o una combinación de ellos; y
 - (D) dicho componente sinérgico del retardante de llama, el componente D, cuando está presente, comprende uno o más óxidos de hierro, óxido de estaño, óxido de cinc, trióxido de aluminio, alúmina, trióxido de antimonio, pentóxido de antimonio, óxido de bismuto, trióxido de molibdeno y trióxido de tungsteno, borato de cinc, silicatos de antimonio, estannato de cinc, hidroxiestannato de cinc, ferroceno, peróxido de dicumilo y peróxido de policumilo, o una combinación de los mismos.
8. La espuma acústica macrocelular de la reivindicación 7, en que
 - (A) el componente A es LDPE o polipropileno, o una combinación de ellos;
 - (B) el componente B es hexabromociclododecano (HBCD), tetrabromobisfenol-A-bis(2,3-dibromopropil éter), o una combinación de los mismos;
 - (C) el componente C, cuando está presente, es un interpolímero de etileno/estireno sustancialmente aleatorio, un copolímero lineal de etileno/1-octeno, o una combinación de ellos; y
 - (D) el componente D, cuando está presente, es trióxido de antimonio.
9. La espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que la espuma contiene componente B en una cantidad que proporciona un contenido de halógeno comprendido en el intervalo de 0,1 hasta 15% e.p.

10. La espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que la espuma contiene componente D y la relación ponderal de componente B a componente D está comprendida en el intervalo de 0,5:1 hasta 15:1.
- 5 11. La espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un tamaño medio de celda comprendido entre 3 mm y 10 mm, conforme a la norma ASTM D3576.
- 10 12. La espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en forma de una mampara de oficina, un desacoplador de automoción, aislamiento acústico de aparatos electrodomésticos, un panel de insonorización o una pantalla acústica de maquinaria.
13. Uso de la espuma acústica macrocelular según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como material de absorción del sonido.