

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 086**

51 Int. Cl.:

C08J 9/18 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

C08J 9/232 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2010 E 10750529 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2407504**

54 Título: **Gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) y artículos moldeados de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno)**

30 Prioridad:

10.03.2009 JP 2009057134

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

31.03.2016

73 Titular/es:

**JSP CORPORATION (100.0%)
4-2, Marunouchi 3-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-0005, JP**

72 Inventor/es:

**SAKAGUCHI, MASAKAZU;
NISHIJIMA, KOUKI y
OIKAWA, MASAHARU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 565 086 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

Gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) y artículos moldeados de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno)

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno), y a un artículo moldeado de los gránulos expandidos obtenidos por moldeado en molde de los gránulos expandidos.

Antecedentes de la técnica

- 10 Las resinas de poli(fluoruro de vinilideno) se usan como materiales no contaminantes para partes en salas blancas y dispositivos de análisis de alto rendimiento, y similares; además, tienen excelente resistencia al clima y se usan también para pinturas de calidad exterior. Además, las resinas de poli(fluoruro de vinilideno) son también excelentes en el retardo del fuego, y se usan para usos retardantes del fuego que utilizan retardo del fuego avanzado.

- 15 Como un ejemplo de un cuerpo de resina espumada de poli(fluoruro de vinilideno), se conoce un cuerpo espumado obtenido sometiendo una resina de poli(fluoruro de vinilideno) como una materia prima a un tratamiento de reticulado, amasando un agente de soplado con descomposición por calor que puede descomponerse a la temperatura de fusión de la resina materia prima, moldeando la resina en una lámina, una vara o similar, y espumando por calentamiento. Además, se conoce un procedimiento de incorporación de un agente de soplado en una resina de poli(fluoruro de vinilideno) materia prima, moldeando la resina amasada en una lámina, una vara o similar, y realizando un tratamiento de reticulado para expandir por calor el moldeado para dar un cuerpo espumado, y similar.

- 20 Por ejemplo, el Documento de Patente 1 muestra un procedimiento para obtener un artículo espumado amasando un agente de soplado químico por adelantado en una resina materia prima obtenida por reticulado por haz de electrones de una resina de poli(fluoruro de vinilideno), moldeando la resina amasada en una lámina, y calentando la lámina para descomponer el agente de soplado. Sin embargo, solo una lámina espumada que se ha moldeado en una forma tipo lámina por adelantado puede obtenerse por este procedimiento, y el grado de libertad para la forma de un artículo espumado obtenido mediante este procedimiento es pobre. Además, hay un problema que el artículo espumado tiene pobre capacidad de reciclado ya que la resina materia prima está reticulada. Además, el Documento de Patente 2 muestra un artículo espumado de lámina y similar hecho de una resina de flúor termoplástico que no tiene estructura reticulada. También en el Documento de Patente 2, el artículo espumado obtenido es una lámina, y el grado de libertad para la forma de un artículo espumado obtenido por el Documento de Patente 2 es pobre.

30 Documentos de la técnica anterior

[Documentos de patente]

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente japonesa abierta a inspección pública núm. 7-11037.

Documento de Patente 2: Solicitud de Patente japonesa abierta a inspección pública núm. 7-26051.

Compendio de la invención

- 35 Problema a resolver por la invención

- 40 Sin embargo, estos artículos espumados de resina de poli(fluoruro de vinilideno) convencionales son todos artículos espumados que se obtienen moldeando en una lámina, una vara y similar. Un artículo moldeado espumado que tiene una forma deseada, que se obtiene llenando gránulos expandidos en la cavidad del molde, un denominado artículo moldeado de gránulos expandidos por moldeado en molde, no se ha encontrado y llevado a cabo aún bajo la actual circunstancia.

Los artículos moldeados de gránulos expandidos pueden formarse en formas deseadas, y tienen ventajas tal como peso ligero, propiedad de absorción de impacto y propiedad de aislamiento de calor, y los artículos moldeados de gránulos expandidos de uso práctico se han deseado desde antes.

- 45 La presente invención pretende proporcionar unos gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno), que pueden usarse para la producción de un artículo moldeado de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tienen una forma deseada obtenida por moldeado en molde.

Además, la presente invención pretende proporcionar un artículo moldeado de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno), que se obtiene por moldeado en molde de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno).

- 50 Medios para resolver el problema

Para conseguir los propósitos mencionados anteriormente de la presente invención, los actuales inventores han hecho estudios intensivos del comportamiento térmico de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) durante un procedimiento desde un estado de fusión a solidificación, la estructura cristalina formada durante las etapas para la producción de los gránulos expandidos, y la propiedad de expansión y capacidad de moldeo de los gránulos expandidos. Como resultado, han encontrado que los gránulos expandidos que tienen una estructura cristalina en que aparecen un pico endotérmico que es inherente en la resina de poli(fluoruro de vinilideno) materia prima (pico inherente) y uno o más picos endotérmicos (picos de alta temperatura) en el lado de más temperatura que el pico inherente, en donde los picos se observan en una curva DSC obtenida por una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor de los gránulos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) expandidos, tienen buena propiedad de expansión y capacidad de moldeo, han hecho estudios desde diversos puntos de vista en los gránulos expandidos en que aparecen los picos de alta temperatura mencionados anteriormente, y han completado la presente invención.

Esto es, la presente invención proporciona:

(1) Gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tienen una estructura cristalina y preparados expandiendo gránulos de resina que están impregnados con un agente de soplado, en donde una curva DSC que se mide cuando se calientan de 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mediante una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor (una curva DSC del primer calentamiento) tiene un pico endotérmico que es pico inherente en la resina de poli(fluoruro de vinilideno) (pico inherente) y uno o más picos endotérmicos (picos de alta temperatura) en el lado de mayor temperatura del pico inherente, y los picos de alta temperatura tienen un valor calórico de 0,5 a 30 J/g.

(2) Los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según el (1) anterior, en donde una curva DSC que se mide cuando se calientan de 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se enfrían de 200°C a 25°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, y se calientan de nuevo de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mediante una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor (una curva DSC del segundo calentamiento) y la curva DSC del primer calentamiento satisfacen la condición de la siguiente fórmula (1),

$$0,5 \times B/A - 0,06 \leq D/C \leq 2 \times B/A - 0,3 \quad (1)$$

en donde A representa el valor calórico total del pico endotérmico de la curva DSC del segundo calentamiento, B representa el valor calórico en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima de la curva DSC del segundo calentamiento, C representa el valor calórico total del pico endotérmico de la curva DSC del primer calentamiento, y D representa el valor calórico de los picos de alta temperatura en la curva DSC del primer calentamiento, respectivamente.

(3) Los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según (2) anterior, en donde el valor calórico total A del pico endotérmico y el valor calórico B en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima satisfacen la condición de la siguiente fórmula (2) en la curva DSC del segundo calentamiento.

$$0,16 \leq B/A \leq 0,80 \quad (2)$$

(4) Los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según los anteriores (1) a (3), en donde la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) es un copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno o un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno.

(5) Un artículo moldeado de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno), que se obtiene por moldeado en molde de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según (1) a (4) anteriores.

Efecto de la invención

Los gránulos expandidos de la presente invención son gránulos expandidos que pueden formarse por moldeado en molde, por lo que puede obtenerse un artículo moldeado de gránulos expandidos que tiene una forma que corresponde a la cavidad del molde, y pueden proporcionarse artículos moldeados de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tienen diversas formas deseadas según el propósito.

Además, como el valor calórico de la curva DSC del primer calentamiento mencionado anteriormente y el valor calórico de la curva DSC mencionada anteriormente del segundo calentamiento, que se miden en la calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor de los gránulos expandidos, satisfacen una relación específica, puede proporcionarse un artículo moldeado de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tiene apariencia y propiedades mecánicas excelentes.

Además, el artículo moldeado de los gránulos expandidos de la presente invención puede conservar el peso del artículo moldeado mientras retiene esencialmente la excelente resistencia al clima y el retardo al fuego poseídas por

la resina de poli(fluoruro de vinilideno), y pueden obtenerse artículos moldeados expandidos de una resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tienen diversas formas deseadas, que no podían haberse obtenido antes.

Breve descripción de los dibujos

5 La FIG. 1 es un dibujo para explicar el valor calórico B en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima en la curva DSC del segundo calentamiento de los gránulos expandidos según la presente invención.

La FIG. 2 muestra la curva DSC del primer calentamiento de los gránulos expandidos según la presente invención.

10 La FIG. 3 es un dibujo que muestra las relaciones entre el valor calórico B en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima en la curva DSC del segundo calentamiento/el valor calórico total A del pico endotérmico en la curva DSC del segundo calentamiento, y entre el valor calórico D del pico de alta temperatura de la curva DSC del primer calentamiento/el valor calórico total C del pico endotérmico de la curva DSC del primer calentamiento.

Mejores modos para llevar a cabo la invención

15 En la presente memoria, los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) se denominan a veces simplemente como "gránulos expandidos". Un artículo moldeado de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) obtenido por moldeado en molde de los gránulos expandidos se denomina a veces simplemente como "un artículo moldeado de los gránulos expandidos" o "un artículo moldeado". Además, una curva DSC obtenida por una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor se denomina a veces simplemente como "una curva DSC".

20 La resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) de la presente invención se usa una resina base de fluoruro de vinilideno. No está limitada específicamente con respecto a la composición de este documento y el procedimiento para la producción del mismo, y por ejemplo, puede usarse un homopolímero de fluoruro de vinilideno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, y mezclas de los mismos y similares.

25 En vista de que la alta temperatura se necesita y el coste aumenta en la etapa de producción de los gránulos expandidos y la etapa de moldeado de los gránulos expandidos mencionados a continuación, por el alto punto de fusión de la resina cuando la resina de poli(fluoruro de vinilideno) es un homopolímero de fluoruro de vinilideno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, o mezclas de estos y un homopolímero de fluoruro de vinilideno son preferibles.

30 Como se usa en esta memoria, que el fluoruro de vinilideno se use como un componente principal significa que, en el caso de un copolímero de fluoruro de vinilideno y otro monómero copolimerizable, el componente de fluoruro de vinilideno incluido en el copolímero es al menos 50% en peso o más, preferiblemente 70% en peso o más.

35 De estos, en el caso que los rendimientos de resistencia al clima y retardo de fuego se necesiten específicamente, es preferible que el componente principal de fluoruro de vinilideno esté en el intervalo mencionado anteriormente, y el tetrafluoroetileno o hexafluoropropileno en el copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno y copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno mencionados anteriormente se incluye mediante una alta relación de copolimerización.

40 Aunque la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos según la presente invención puede ser una resina de poli(fluoruro de vinilideno) no reticulada, o, una resina de poli(fluoruro de vinilideno) reticulada, por ejemplo, que está reticulada mediante un procedimiento conocido de forma convencional, una resina de poli(fluoruro de vinilideno) no reticulada es preferible en vista de la capacidad de reciclado, capacidad de producción de los gránulos expandidos y similares.

La densidad de la resina de poli(fluoruro de vinilideno) es aproximadamente de 1,7 a 1,9 g/cm³.

45 Es deseable que la resina de poli(fluoruro de vinilideno) usada en la presente invención comprenda 50% en peso o más de una resina que tiene un caudal de fusión (MFR) de preferiblemente 0,1 a 100 g/10 min, más preferiblemente de 1 a 60 g/10 min. En el intervalo mencionado anteriormente, los gránulos de resina se obtienen fácilmente por amasado en fusión. El caudal de fusión es un valor medido bajo las condiciones de ensayo de la norma ASTM D1238 (temperatura: 230°C, carga: 5 kg).

50 Para que los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) en la presente invención sean gránulos expandidos que puedan usarse para la producción de un artículo moldeado de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tiene una forma deseada mediante una cavidad de molde, es necesario entender correctamente el punto de fusión de la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos.

En la presente invención, el punto de fusión de la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos puede medirse a partir de una curva DSC que se mide calentando 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mediante una calorimetría de barrido diferencial tipo flujo de calor, enfriando de 200°C a 25°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, y calentando de nuevo a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min (una curva DSC del segundo calentamiento). La temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima en la curva DSC del segundo calentamiento corresponde al punto de fusión de la resina de poli(fluoruro de vinilideno).

La resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos en la presente invención es preferiblemente una resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tiene una temperatura pico de 170°C o menos en la curva DSC mencionada anteriormente del segundo calentamiento, y más preferiblemente, la temperatura pico es deseablemente 165°C o menos. Además, aunque el límite inferior de dicha temperatura pico no se define específicamente, es preferiblemente 120°C o más, más preferiblemente 130°C o más en vista de la resistencia al calor práctica de los productos.

Además, en la curva DSC mencionada anteriormente del segundo calentamiento, solo aparece un pico endotérmico que es pico inherente en la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) (pico inherente). Este pico inherente también aparece en la curva DSC del primer calentamiento mencionado anteriormente medido calentando los gránulos expandidos de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Aunque la temperatura pico del pico inherente a veces es ligeramente diferente entre el primer calentamiento y segundo calentamiento, y la diferencia es generalmente menor que 5°C, este pico endotérmico (pico inherente) varía dependiendo de la relación en el polímero de la resina de poli(fluoruro de vinilideno) mencionada anteriormente.

En los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) de la presente invención, en una curva DSC que se mide cuando se calientan de 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se enfrían de 200°C a 25°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, y se calientan de nuevo de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min (una curva DSC de segundo calentamiento) mediante una calorimetría de barrido diferencial tipo flujo de calor, es deseable que el valor calórico B en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima y el valor calórico total A en la curva DSC mencionada anteriormente del segundo calentamiento satisfagan la condición de la siguiente fórmula (2), más preferiblemente la condición de la fórmula (3).

$$0,16 \leq B/A \leq 0,80 \quad (2)$$

Preferiblemente,

$$0,16 \leq B/A \leq 0,50 \quad (3)$$

en donde A y B en las fórmulas (2) y (3) mencionadas anteriormente son similares a aquellas en la fórmula (1) mencionada anteriormente.

En la curva DSC del segundo calentamiento, el valor calórico mencionado anteriormente al lado de menor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima afecta al ablandamiento de los gránulos expandidos durante el moldeado. Por otro lado, el valor calórico en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima afecta a la fusión de los gránulos expandidos y la unión por fusión mutua de los gránulos durante el moldeado. Por lo tanto, cuando se va a obtener un artículo moldeado de gránulos expandidos, en vista del comportamiento al calor de los gránulos expandidos durante el moldeado en molde, es preferible usar una resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tiene propiedades de resina en que el valor calórico en el lado de menor temperatura y el valor calórico en el lado de mayor temperatura mencionados anteriormente están en el intervalo específico representado por la fórmula (2) mencionada anteriormente, preferiblemente por la fórmula (3). Un artículo moldeado de gránulos expandidos que usó la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tiene propiedades de resina en el intervalo mencionado anteriormente puede obtenerse relativamente fácilmente a partir de los gránulos expandidos por moldeado en molde.

En base a la FIG. 1, se explican el procedimiento para analizar la temperatura pico mencionada anteriormente, y el procedimiento para analizar el área parcial del valor calórico B en el lado de mayor temperatura. En la curva DSC del segundo calentamiento de la FIG. 1, se dibuja la línea recta α - β que conecta el punto α que corresponde a 80°C en la curva DSC y el punto β en la curva DSC que corresponde a la temperatura final de fusión T_e de la resina. Después, el pico del pico endotérmico se define como T_m , y la temperatura de este pico T_m se define como el punto de fusión de la resina. Además, en el caso que la curva DSC tiene picos endotérmicos plurales, se adopta la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima.

Además, una línea recta que está en paralelo al eje vertical del gráfico se dibuja desde la T_m pico, y la intersección con la línea recta α - β mencionada anteriormente se define como δ . Además, el área rodeada por la curva DSC, el segmento de línea T_m - δ y el segmento de línea δ - β se define como B (valor calórico B). Por lo tanto, cada valor calórico del valor calórico B en el lado de mayor temperatura y el valor calórico en el lado de menor temperatura se

calculan mediante un aparato calorimétrico de barrido diferencial de flujo de calor basado en el área definida como se menciona anteriormente. Además, la razón por la que el punto α en la curva DSC se definió como un punto correspondiente a una temperatura de 80°C para así dibujar la línea recta α - β , una línea base, en el procedimiento de medida mencionado anteriormente se basa en el descubrimiento de los inventores de que una línea base que conecta un punto correspondiente a 80°C como un punto de partida y una temperatura final de fusión como un punto final es preferible para obtener el valor calórico del pico endotérmico con buena capacidad de reproducción y estabilidad.

Para el pico endotérmico en la curva DSC que se mide cuando se calientan de 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de la presente invención desde 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min (una curva DSC del primer calentamiento) mediante una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor, además del pico endotérmico que es el pico inherente en la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) (pico inherente), se observan también uno o más picos endotérmicos (picos de alta temperatura) en el lado de mayor temperatura que el pico endotérmico (pico inherente) (FIG. 2). Los picos de alta temperatura aparecen por el cambio en la estructura cristalina debido al procedimiento de preparación durante la producción de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno), y afectan a las propiedades de soplado en las etapas para la producción de los gránulos expandidos y las propiedades de resina de los gránulos expandidos durante el moldeo.

Además, los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) tienen un pico endotérmico que es pico inherente en la resina de poli(fluoruro de vinilideno) (pico inherente) y uno o más picos endotérmicos (picos de alta temperatura) en el lado de alta temperatura de dicho pico inherente, y los picos de alta temperatura tienen un valor calórico de al menos 0,5 J/g, en la curva DSC que se mide calentando de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min (una curva DSC del primer calentamiento) por calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor. Cuando el valor calórico de los picos de alta temperatura es menor que 0,5 J/g, no pueden obtenerse los gránulos expandidos que pueden moldearse por moldeo en molde. La razón es que, como un componente cristalino debido a los picos de mayor temperatura están en una pequeña cantidad, la viscosidad de fusión de la resina es baja, y por tanto las paredes de las células se funden inmediatamente después de la generación de las células y las células adyacentes se integran con las demás en la etapa de expansión durante la producción de los gránulos expandidos. Además, la velocidad de crecimiento de las células se vuelve demasiado alta, por lo que las células rompen. Por lo tanto, para obtener gránulos expandidos que pueden moldearse por moldeo en molde, el valor calórico de los picos de alta temperatura deben tener un valor calórico de al menos 0,5 J/g.

Además, como los picos de alta temperatura que se observan en la curva DSC del primer calentamiento también afectan la propiedad de expansión secundaria de los gránulos expandidos y las propiedades mecánicas del artículo moldeado de los gránulos expandidos, el valor calórico de dichos picos de alta temperatura es preferiblemente 1,0 J/g o más, más preferiblemente 2,0 J/g o más. Aunque el límite superior del valor calórico de dichos picos de alta temperatura no se define de forma específica, cuando el valor calórico de los picos de alta temperatura es demasiado alto, la capacidad de moldeo y similares puede afectarse, y así el valor calórico es preferiblemente aproximadamente 30 J/g o menos, más preferiblemente 11 J/g o menos.

En los gránulos expandidos de la presente invención, al menos uno o más picos de alta temperatura aparecen en el lado de mayor temperatura del pico inherente en la curva DSC del primer calentamiento medido por la calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor mencionada anteriormente, y en el caso cuando aparecen dos o más de picos de alta temperatura, el valor calórico de dichos picos de alta temperatura significa el valor calórico total de todos los picos de alta temperatura. En los picos de alta temperatura mencionados anteriormente, el valor calórico de los picos de alta temperatura puede ajustarse mediante la operación de mantenimiento en la producción de los gránulos expandidos mencionados a continuación.

El procedimiento para medir el valor calórico de los picos de alta temperatura de los gránulos expandidos en la presente invención se explica por la FIG. 2. En la curva DSC que se mide cuando se calientan de 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min (una curva DSC de primer calentamiento) mediante una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor, aparece un pico inherente P_c que tiene una temperatura pico PT_{mc} que es el pico inherente en la resina de poli(fluoruro de vinilideno). Además, uno o más picos endotérmicos P_d que tiene cada uno una temperatura pico PT_{md} aparecen en el área de temperatura del lado de alta temperatura de dicho pico inherente. Dicho pico endotérmico P_d es el pico de alta temperatura en la presente invención, y el área de dicho pico endotérmico P_d corresponde al valor calórico D del pico de alta temperatura de los gránulos expandidos. Por lo tanto, el valor calórico del pico de alta temperatura mencionado anteriormente se calcula por calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor definiendo el área del pico de alta temperatura P_d . Además, el área del pico endotérmico P_d mencionado anteriormente puede definirse como sigue.

Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 2, se dibuja la línea recta α - β que conecta el punto α que corresponde a 80°C en la curva DSC y el punto β en la curva DSC que corresponde a la temperatura final de fusión T_e de los gránulos expandidos. Después, se dibuja una línea recta que está en paralelo al eje vertical del gráfico desde el punto γ en la curva DSC, que corresponde a la parte valle entre el pico inherente P_c y el pico de alta temperatura P_d , y la intersección con la línea recta α - β mencionada anteriormente se define como δ . El área superficial del pico

de alta temperatura Pd se define como el área superficial de la parte que está rodeada por la curva DSC que muestra el pico de alta temperatura Pd de la curva DSC, el segmento de línea δ - β y el segmento de línea γ - δ (el área sombreada en la FIG. 2). Además, la razón por la que el punto α en la curva DSC se define como un punto correspondiente a una temperatura de 80°C para así dibujar la línea recta α - β , una línea base, en el procedimiento de medida mencionado anteriormente se basa en que una línea base que conecta un punto que corresponde a 80°C como un punto de partida y una temperatura final de fusión como un punto final es preferible para obtener el valor calórico del pico de alta temperatura con buena capacidad de reproducción y estabilidad.

En la presente invención, el pico de alta temperatura Pd que se obtiene mediante el procedimiento de ajuste por la operación de mantenimiento de la etapa de producción de gránulos expandidos mencionada a continuación aparece en la curva DSC del primer calentamiento de los gránulos expandidos medida como anteriormente, aunque no aparece en la curva DSC del segundo calentamiento que se mide enfriando de 200°C a 25°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y calentando de nuevo a 200°C a la velocidad de calentamiento de 10°C/min después de medirse la curva DSC del primer calentamiento, y solo un pico endotérmico similar al pico inherente Pc aparece en la curva DSC del segundo calentamiento; por lo tanto, el pico inherente Pc y el pico de mayor temperatura Pd pueden distinguirse fácilmente.

Además, es preferible que los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) de la presente invención satisfagan la condición de la siguiente fórmula (1). Cuando la condición de la siguiente fórmula (1) se satisface, puede obtenerse un artículo moldeado de gránulos expandidos que tiene buena apariencia y excelentes propiedades mecánicas.

$$0,5 \times B/A - 0,06 \leq D/C \leq 2 \times B/A - 0,3 \quad (1)$$

(A, B, C y D son similares a las descritas anteriormente).

En el caso cuando el valor del D/C mencionado anteriormente satisface la condición de la siguiente fórmula (4), la disminución de los gránulos expandidos se vuelve pequeña, o células cerradas de los gránulos expandidos que se necesitan para el moldeado en molde que da buena apariencia se aumentan, y así puede obtenerse un artículo moldeado que tiene mejor apariencia.

$$D/C \geq 0,5 \times B/A - 0,06 \quad (4)$$

Cuando el valor del D/C mencionado anteriormente satisface la condición de la siguiente fórmula (5), los gránulos expandidos se ablandan fácilmente a la temperatura de calentamiento durante el moldeado, y el intervalo de temperatura para el ablandamiento es más amplio. Además, como la forma de una cavidad de molde se mantiene fácilmente por fusión de los gránulos expandidos, puede obtenerse un artículo moldeado que tiene mejor apariencia y excelentes propiedades mecánicas.

$$D/C \leq 2 \times B/A - 0,3 \quad (5)$$

La fórmula (1) mencionada anteriormente se basa en la FIG. 3, y muestra que cuando B/A se representa en el eje X y D/C se representa en el eje Y, y cuando dichas representaciones están en un intervalo específico, la apariencia y propiedades mecánicas del artículo moldeado de gránulos expandidos están más mejoradas. La FIG. 3 muestra que B/A de la curva DSC del segundo calentamiento que se refiere a la resina de poli(fluoruro de vinilideno) en sí misma que compone los gránulos expandidos y D/C de la curva DSC del primer calentamiento que se atribuye a la estructura cristalina formada en las etapas de la producción de los gránulos expandidos se relacionan mutuamente con la apariencia y propiedades mecánicas del artículo moldeado de los gránulos expandidos.

Para el intervalo en que la apariencia y propiedades mecánicas del artículo moldeado se vuelven excelentes, como el valor de B/A de la curva DSC mencionada anteriormente del segundo calentamiento aumenta, el intervalo de D/C que se define en el intervalo de la fórmula (1) mencionada anteriormente tiende a aumentar. Por otro lado, cuando el valor de B/A es pequeño, el intervalo de D/C que se define en el intervalo de la fórmula mencionada anteriormente (1) tiende a disminuir.

Las tendencias mencionadas anteriormente significan que, mientras B/A aumenta, la diferencia entre la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima de la curva DSC mencionada anteriormente del primer calentamiento y la temperatura pico del pico de alta temperatura aumenta, y la diferencia entre la temperatura a la que el ablandamiento de la resina de los gránulos expandidos inicia y la temperatura a la que la totalidad de los gránulos expandidos se funde mediante fusión del material cristalino que forma el pico de alta temperatura aumenta, y así el intervalo de moldeado al que puede obtenerse un mejor artículo moldeado se ensancha.

La fórmula (1) mencionada anteriormente muestra la tendencia de que el intervalo de D/C al que se obtiene un artículo moldeado que tiene buena apariencia y propiedades mecánicas se ensancha cuando el valor de B/A mencionado anteriormente aumenta, con respecto al área que está rodeada con las dos líneas rectas que tiene diferentes gradientes (las fórmulas (4) y (5)). Específicamente, el intervalo mencionado anteriormente es un área que está rodeada por las dos fórmulas que tienen diferentes gradientes, la fórmula (4) como un límite inferior y la fórmula

(5) como un límite superior. Cuando D/C está en la fórmula (1) mencionada anteriormente, el artículo moldeado de gránulos expandidos tiene mejor apariencia y propiedades mecánicas.

5 Aunque la densidad aparente de los gránulos expandidos de la presente invención no está limitada específicamente mientras que las propiedades como un artículo espumado estén aseguradas, es aproximadamente de 18 a 1.500 g/L. la densidad aparente es preferiblemente de 36 a 750 g/L, más preferiblemente de 54 a 500 g/L. Cuando dicha densidad aparente es demasiado pequeña, una relación de expansión es relativamente alta, y así no puede mantenerse la suficiente resistencia de película de células durante la expansión por calentamiento. Cuando la densidad aparente es demasiado alta, no pueden obtenerse propiedades básicas como un artículo espumado.

10 Un artículo moldeado de gránulos expandidos que se obtiene llenando los gránulos expandidos que tienen la densidad aparente mencionada anteriormente en la cavidad de un molde metálico para moldeado, calentando los gránulos expandidos mediante un medio de calentamiento, y realizando el moldeado en molde tiene una densidad aparente de aproximadamente de 11 a 1.100 g/L, más preferiblemente de 22 a 550 g/L, más preferiblemente 33 a 400 g/L.

15 La densidad aparente de los gránulos expandidos y la densidad aparente del artículo moldeado de los gránulos expandidos en la presente invención se calculan a partir del siguiente procedimiento de medida.

(i) Medida de densidad aparente de gránulos expandidos

20 Se prepara un cilindro de medida que contiene agua de 23°C, y aproximadamente 500 ml de gránulos expandidos que se han dejado durante 2 días bajo condiciones de una humedad relativa de 50%, 23°C y 1 átomo (el peso del grupo de los gránulos expandidos: W1) se sumergen en dicho cilindro de medida usando una malla metálica o similar, y dividiendo el peso del grupo de los gránulos expandidos W1 (g) en el cilindro de medida mediante el volumen del grupo de los gránulos expandidos V1 (L) que se mide a partir del aumento en el nivel de agua (W1/V1).

(ii) Medida de densidad del artículo moldeado de gránulos expandidos

25 La densidad aparente se obtiene cortando un pedazo de ensayo de 50 mm x 50 mm x 50 mm de la parte que no tiene piel superficial moldeada en el artículo moldeado de los gránulos expandidos, y calculando a partir del volumen V2 (L) y peso W2 (g) del pedazo de ensayo.

30 Los gránulos expandidos de la presente invención tienen un diámetro celular promedio de 35 a 800 µm. Cuando el diámetro celular está en el intervalo mencionado anteriormente, la expansión secundaria durante el moldeado por calor está suficientemente hecha y se mejora la propiedad de unión por fusión entre los gránulos, por lo que puede obtenerse un artículo moldeado que tiene buena apariencia y propiedades mecánicas. El diámetro celular promedio de los gránulos expandidos es preferiblemente de 50 a 500 µm, más preferiblemente de 60 a 350 µm.

35 El diámetro celular promedio de los gránulos expandidos pueden obtenerse, primero cortando el gránulo expandido por aproximadamente la mitad para obtener superficies transversales celulares, y llevando a cabo las siguientes operaciones basadas en un dibujo agrandado obtenido fotografiando dichas superficies transversales mediante un microscopio. En un dibujo aumentado mencionado anteriormente de las superficies transversales celulares, cuatro líneas rectas que van de una superficie del gránulo expandido a la superficie del otro gránulo y pasan a través de las áreas centrales de las superficies transversales celulares se dibujan en ocho direcciones. Después, se obtiene el número total de las células que cruzan con las cuatro líneas rectas mencionadas anteriormente. Después, el valor obtenido dividiendo la suma de las longitudes de las cuatro líneas respectivas mencionadas anteriormente: L (µm) por el número total de las células N (unidades) (L/N) se define como el diámetro celular promedio de los gránulos expandidos.

Otros componentes poliméricos y aditivos distintos de la resina de poli(fluoruro de vinilideno) pueden añadirse a los gránulos expandidos de la presente invención por un medio de amasado o similar tal como un extrusor en la medida en que los efectos de la presente invención no se deterioran.

45 Ejemplos de los demás componentes poliméricos mencionados anteriormente pueden incluir resinas de poliolefina tal como polietilenos de alta densidad, polietilenos de densidad media, polietilenos de baja densidad, polietilenos lineales de muy baja densidad, polietilenos lineales de baja densidad que son copolímeros de etileno y una α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico y resinas de polipropileno, o resinas de poliestireno tal como copolímeros de poliestireno y estireno-anhídrido maleico, cauchos tal como cauchos de etileno-propileno, cauchos de etileno-1-buteno, cauchos de propileno-1-buteno, cauchos de etileno-propileno-dieno, cauchos de isopreno, cauchos de neopreno y cauchos de nitrilo, elastómeros termoplásticos de estireno tal como copolímeros en bloque de estireno-dieno y productos hidrogenados de copolímeros en bloque de estireno-dieno, politetrafluoroetilenos, copolímeros de tetrafluoroetileno-perfluoroalcoxi-etileno, copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímeros de tetrafluoroetileno-etileno, poli(cloruro de trifluoroetileno), copolímeros de trifluoroetileno-etileno, y similares.

55

Estos polímeros pueden usarse también como una combinación de dos o más clases.

Además, si se desea, varios aditivos que se usan generalmente tales como agentes de control de diámetro celular, agentes antiestáticos, agentes conductores de electricidad, lubricantes, antioxidantes, agentes de absorción ultravioleta, retardantes de llama, desactivadores de metal, pigmentos, tintes, agentes o cargas del núcleo del cristal, y similares pueden incorporarse de forma adecuada en la resina de poli(fluoruro de vinilideno). Ejemplos de los agentes de control de diámetro celular mencionados anteriormente pueden incluir sustancias inorgánicas tal como talco, cloruro sódico, carbonato de calcio, sílice, óxido de titanio, yeso, zeolita, bórax, hidróxido de aluminio y carbono, además de agentes de núcleo orgánico tal como agentes de núcleo de fosfato, agentes de núcleo de fenol, agentes de núcleo de amina y politetrafluoroetilenos (PTFE). Aunque la cantidad a añadir de estos diversos aditivos difiere dependiendo del propósito de la adición, la cantidad es preferiblemente 25 partes en peso o menos, más preferiblemente 15 partes en peso o menos, preferiblemente adicionalmente 8 partes en peso o menos, y específicamente preferiblemente 5 partes en peso o menos, por 100 partes en peso de la resina de poli(fluoruro de vinilideno).

Cuando se usan dos clases de resinas de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos u otros compuestos se mezclan en la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que constituye los gránulos expandidos, es importante mezclarlos usando un amasador de manera que se vuelvan suficientemente uniformes. La mezcla mencionada anteriormente se realiza preferiblemente calentando y amasando en un extrusor a una temperatura a la que ambas resinas están fundidas, y amasando las resinas en un extrusor. Después del amasado mencionado anteriormente, el producto amasado se extruye en una hebra a través de unos pequeños poros de una boquilla unida al final del extrusor y se corta la hebra en longitudes adecuadas, y se granula en gránulos de resina que tiene cada uno un tamaño adecuado para la producción de los gránulos expandidos. El peso promedio por un gránulo de resina es generalmente de 0,01 a 20,0 mg, y de 0,1 a 10,0 mg es específicamente preferible.

Para la producción de los gránulos expandidos de la presente invención, por ejemplo, pueden usarse procedimientos de expansión conocidos tal como los descritos en, por ejemplo, Publicación de Solicitud de Patente Japonesa núms. 49-2183, 56-1344, 62-61227 y similares, que incluyen dispersar gránulos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) que se obtienen granulando mediante el procedimiento mencionado anteriormente o similar y un agente de soplado que se dispersan en un medio de dispersión tal como agua en un recipiente sellado, calentar bajo agitación para ablandar los gránulos de resina e impregnar los gránulos de resina con el agente de soplado, y descargar los gránulos de resina junto con el medio de dispersión desde el recipiente sellado a un área de baja presión (generalmente a presión atmosférica) a una temperatura igual a o superior a la temperatura de ablandamiento de los gránulos de resina para expandir los gránulos de resina.

Durante la descarga de los contenidos en el recipiente sellado desde el recipiente sellado al área de baja presión para obtener los gránulos expandidos, es preferible descargar los contenidos mientras se aplica una contrapresión al interior del recipiente sellado mediante el agente de expansión usado o un gas inorgánico tal como nitrógeno y aire de manera que la presión en dicho recipiente no se disminuye rápidamente, en vista de la eualización de la densidad aparente de los gránulos expandidos obtenidos. El medio de dispersión para dispersar los gránulos de resina durante la producción de los gránulos expandidos no está limitado al agua mencionada anteriormente, y puede usarse cualquier disolvente que no disuelva los gránulos de resina. Aunque ejemplos del medio de dispersión distintos de agua pueden incluir etilenglicol, glicerina, metanol, etanol y similares, se usa generalmente agua.

De forma alternativa, también es posible obtener gránulos de resina expansibles impregnando los gránulos de resina mencionado anterior con el agente de soplado, y enfriando sin descargar al área de baja presión. Dichos gránulos de resina expansibles pueden expandirse por calentamiento para dar gránulos expandidos.

En el procedimiento mencionado anteriormente, para que los gránulos de resina dispersen de modo uniforme en el medio de dispersión, donde sea necesario, es preferible para añadir a y dispersar en el medio de dispersión agentes de dispersión tal como sustancias inorgánicas pobremente solubles en agua tal como óxido de aluminio, trifosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, óxido de zinc, caolín, mica y talco, y auxiliares de dispersión tal como tensioactivos aniónicos tal como dodecilmecenosulfonato sódico y alcanosulfonatos sódicos. Para la cantidad del agente de dispersión (que incluye el auxiliar de dispersión) que se añade al medio de dispersión durante la producción de los gránulos expandidos, es preferible ajustar la relación del peso de los gránulos de resina al peso del agente de dispersión (el peso de los gránulos de resina/el peso del agente de dispersión) a de 20 a 2.000, adicionalmente de 30 a 1.000. Además, es preferible ajustar la relación del peso del agente de dispersión al peso del auxiliar de dispersión (el peso del agente de dispersión/el peso del auxiliar de dispersión) a de 1 a 500, adicionalmente de 5 a 100.

Como agente de soplado usado en el procedimiento mencionado anteriormente, pueden usarse agentes de soplado físico orgánicos y agentes de soplado físico inorgánicos, o mezclas de los mismos, y similares. Ejemplos de los agentes de soplado físico orgánicos pueden incluir hidrocarburos alifáticos tal como propano, butano, hexano, pentano y heptano, hidrocarburos alicíclicos tal como ciclobutano y ciclohexano, hidrocarburos halogenados tal como clorofluorometano, trifluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, cloruro de metilo, cloruro de etilo y cloruro de metileno, éteres de dialquilo tal como dimetiléter, dietiléter y metiletiléter, y similares, y estos pueden usarse como una mezcla de dos o más clases. Además, ejemplos del agente de soplado físico inorgánico

5 pueden incluir nitrógeno, dióxido de carbono (o también denominado como gas dióxido de carbono), argón, aire, agua y similares, y estos pueden usarse como una mezcla de dos o más clases. Cuando el agente de soplado físico orgánico y el agente de soplado físico inorgánico se mezclan y se usan, puede usarse una combinación de los compuestos que se seleccionan opcionalmente de los agentes de soplado físico orgánicos y agentes de soplado físico inorgánicos mencionados anteriormente. Además, en el caso en que el agente de soplado físico inorgánico y el agente de soplado físico orgánico se usen en combinación, es preferible incorporar el agente de soplado físico inorgánico en al menos 30% en peso o más.

10 Entre los agentes de soplado mencionados anteriormente, los agentes de soplado físico inorgánicos son específicamente preferibles en vista de los medios, y entre ellos, nitrógeno, aire, dióxido de carbono y agua son preferibles. Además, cuando se usa agua como un medio de dispersión junto con los gránulos de resina en el recipiente sellado cuando se obtienen los gránulos expandidos, el agua que es un medio de dispersión puede usarse de forma eficiente como un agente de soplado usando dichos gránulos de resina que se han amasado con una resina que absorbe agua o similar.

15 Aunque la cantidad de uso del agente de soplado se determina considerando la densidad aparente de los gránulos expandidos objetivos, la clase de la resina de poli(fluoruro de vinilideno), o la clase del agente de soplado, y similares, generalmente es preferible usar 5 a 50 partes en peso del agente de soplado físico orgánico y 0,5 a 30 partes en peso del agente de soplado físico inorgánico por 100 partes en peso de los gránulos de resina.

20 Los gránulos expandidos que tienen los picos de mayor temperatura mencionados anteriormente de la presente invención pueden obtenerse mediante un procedimiento que incluye dispersar gránulos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) y un agente de soplado en un medio de dispersión tal como agua en un recipiente sellado, calentar bajo agitación para ablandar los gránulos de resina e impregnar los gránulos de resina con el agente de soplado, y descargar los gránulos de resina junto con el medio de dispersión a un área de baja presión (generalmente a presión atmosférica) desde el recipiente sellado a una temperatura igual a o superior que la temperatura de ablandamiento de los gránulos de resina, en donde durante la dispersión de los gránulos de resina en el medio de dispersión en el recipiente sellado y el calentamiento bajo agitación, la temperatura no se eleva a la temperatura final de fusión T_e de los gránulos de resina o más aunque se ajusta a una temperatura opcional T_a en el intervalo de una temperatura que es 15°C menor que el punto de fusión T_m de los gránulos de resina a una temperatura menor que la temperatura final de fusión T_e , y la temperatura T_a se mantiene durante un periodo de tiempo suficiente, preferiblemente de aproximadamente 10 a 60 minutos, a partir de entonces la temperatura se ajusta a una temperatura opcional T_b en el intervalo de una temperatura que es 15°C menor que el punto de fusión T_m de los gránulos de resina ($T_m - 15^\circ\text{C}$) a una temperatura que es 5°C mayor que la temperatura final de fusión T_e ($T_e + 5^\circ\text{C}$), y los gránulos de resina se descargan juntos con el medio de dispersión desde el recipiente sellado al área de baja presión a esa temperatura y se expanden. Además, el mantenimiento en el intervalo de la ($T_m - 15^\circ\text{C}$) mencionada anteriormente a menos de T_e para formar los picos de alta temperatura puede ajustarse a multi-etapas en dicho intervalo de temperatura, o dichos picos de alta temperatura pueden formarse también elevando la temperatura lentamente durante un periodo de tiempo suficiente en dicho intervalo de temperatura.

35 Además, la formación de los picos de alta temperatura mencionados anteriormente de los gránulos expandidos y el grado del valor calórico de los picos de alta temperatura principalmente dependen de la temperatura T_a mencionada anteriormente, el tiempo de retención a la temperatura T_a mencionada anteriormente, la temperatura T_b mencionada anteriormente y la velocidad de calentamiento en el intervalo de ($T_m - 15^\circ\text{C}$) a ($T_e + 5^\circ\text{C}$) con respecto a los gránulos de resina durante la producción de los gránulos expandidos. Cuanto menor es la temperatura T_a o la temperatura T_b en el intervalo de cada temperatura mencionada anteriormente, mayor es el tiempo de retención en el intervalo de ($T_m - 15^\circ\text{C}$) a menos de T_e , y cuanto más lenta es la velocidad de calentamiento en el intervalo de ($T_m - 15^\circ\text{C}$) a menos que T_e , mayor tiende a ser el valor calórico del pico de alta temperatura mencionado anteriormente de los gránulos expandidos. Mientras, la velocidad de calentamiento mencionada anteriormente que se adopta generalmente es de 0,5 a 5°C/min. Por otro lado, cuanto mayor es la temperatura T_a o la temperatura T_b en el intervalo de cada temperatura mencionada anteriormente, más corto es el tiempo de retención en el intervalo de ($T_m - 15^\circ\text{C}$) a menos que T_e , cuanto más rápida es la velocidad de calentamiento en el intervalo de ($T_m - 15^\circ\text{C}$) a menos que T_e , y cuanto más lenta es la velocidad de calentamiento en el intervalo de T_e a ($T_e + 5^\circ\text{C}$), más pequeño tiende a ser el valor calórico. Repitiendo de forma preliminar los experimentos con la consideración de estos puntos, pueden encontrarse las condiciones para la producción de los gránulos expandidos que muestran un valor calórico deseado de los picos de alta temperatura. Además, el intervalo de temperatura mencionado anteriormente para la formación de los picos de alta temperatura es un intervalo de temperatura adecuado del mismo cuando un agente de soplado físico inorgánico (por ejemplo, gas dióxido de carbono) se usa como un agente de soplado. Por lo tanto, cuando el agente de soplado se cambia a un agente de soplado físico orgánico, el intervalo de temperatura adecuado se desplaza del intervalo de temperatura mencionado anteriormente al lado de menor temperatura en aproximadamente de 0 a 30°C, respectivamente, dependiendo de la clase y la cantidad de uso del mismo.

60 Los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) obtenidos descargándose desde el recipiente sellado al área de baja presión mediante el procedimiento mencionado anteriormente pueden formarse en gránulos expandidos que tienen una densidad aparente menor, sometiendo los gránulos expandidos a una etapa de curado a

presión atmosférica, que se realiza generalmente después de dicha descarga, seguido por el llenado de los gránulos expandidos en un recipiente sellado para presurización, y se somete a un tratamiento mediante un gas de presurización tal como aire para ajustar la presión interna de los gránulos expandidos a de 0,01 a 0,6 MPa (G), seguido por eliminación de dichos gránulos expandidos de dicho recipiente y calentamiento usando vapor o aire caliente (estas etapas se denominan en adelante como expansión en dos etapas).

El artículo moldeado de los gránulos expandidos de la presente invención pueden producirse adoptando un procedimiento de moldeado en molde tipo carga (por ejemplo, los procedimientos de moldeado descritos en la Publicación de Solicitud de Patente Japonesa núms. 4-46217 y 6-49795, y similares), que incluye realizar una operación para aumentar la presión interna de los gránulos expandidos, que es similar a la operación en la expansión en dos etapas mencionada anteriormente, cuando sea necesario, para ajustar la presión interna de los gránulos expandidos a de 0,01 a 0,3 MPa (G); llenar los gránulos expandidos en la cavidad de un molde metálico conocido de forma convencional para moldeado en molde de gránulos expandidos de resina termoplástica, que puede calentarse y enfriarse, y puede abrirse y cerrarse y sellarse; suministrar vapor que tiene una presión de vapor saturado de 0,05 a 0,48 MPa (G), preferiblemente de 0,08 a 0,42 MPa (G) para calentar e inflar los gránulos expandidos en la cavidad del molde; unir por fusión los gránulos expandidos los unos a los otros; y enfriar el artículo moldeado obtenido de gránulos expandidos y quitar el artículo moldeado del interior de la cavidad.

Como el procedimiento para calentar en el procedimiento de moldeado en molde mencionado anteriormente, puede adoptarse un procedimiento conocido de forma convencional en que los procedimientos de calentamiento tal como calentamiento por flujo de una dirección, calentamiento inverso de una dirección y calentamiento principal se combinan adecuadamente, y específicamente, un procedimiento que incluye calentar los gránulos expandidos por calentamiento preliminar, calentamiento por flujo de una dirección, calentamiento inverso de una dirección y calentamiento principal en este orden es preferible. Como se usa en esta memoria, los medios de calentamiento por flujo de una dirección que suministran un medio de calentamiento a la parte interna de un molde macho o un molde hembra (en adelante denominado como una cámara) para calentar una cavidad, seguido por expulsión del medio de calentamiento de la cámara del molde hembra o molde macho (otro molde con respecto al molde al que se ha suministrado el medio de calentamiento). El caso cuando el molde al que se suministra el medio de calentamiento y el molde a partir del que se expulsa el medio de calentamiento son contrarios a los del caso del calentamiento por flujo de una dirección mencionado anteriormente se refiere a calentamiento inverso por flujo de una dirección con respecto al calentamiento unidireccional mencionado anteriormente.

Además, la presión de vapor saturada mencionada anteriormente de 0,05 a 0,48 MPa (G) durante el moldeado de los gránulos expandidos es el valor máximo de la presión de vapor saturada del vapor que se suministra al interior del molde en la etapa de moldeado en molde.

De forma alternativa, el artículo moldeado de los gránulos expandidos de la presente invención puede producirse también mediante un procedimiento de moldeado continuo (por ejemplo, los procedimientos de moldeado descritos en la Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núms. 9-104026, 9-104027 y 10-180888 y similares), que contiene ajustar la presión interna de los gránulos expandidos a de 0,01 a 0,3 MPa (G) cuando sea necesario; suministrar de forma continua los gránulos expandidos en una cavidad que está formada por un cinturón que transporta los gránulos expandidos de forma continua a lo largo de la parte superior e inferior del interior de un pasaje que tiene un área de calentamiento y un área de enfriamiento y el pasaje; inflar los gránulos expandidos suministrando vapor que tiene una presión de vapor saturada de 0,05 a 0,42 MPa (G) en la cavidad del molde durante el paso a través del área de calentamiento; unir de forma condensada los gránulos expandidos los unos a los otros; a partir de entonces pasar los gránulos expandidos unidos a través del área de enfriamiento para enfriar los gránulos expandidos unidos; y eliminar de forma continua el artículo moldeado obtenido de los gránulos expandidos y cortar secuencialmente el artículo moldeado en longitudes adecuadas.

Además, como la condición para la operación cuando los gránulos expandidos se someten realmente a moldeado en molde, pueden seleccionarse varias condiciones tal como moldeado por llenado por compresión, adición de presión interna a los gránulos expandidos y similares.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se explica más específicamente por Ejemplos.

(1) Producción de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno). Ejemplos 1 a 4

Usando un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (fabricado por Arkema, KYNAR FLEX núm. 2850, punto de fusión: 158°C, temperatura de cristalización: 135°C, MFR: 3 g/10 min (temperatura: 230°C, carga: 5 kg)) como una resina de poli(fluoruro de vinilideno), se añadió el agente de control de diámetro celular descrito en la tabla en 1.500 ppm en peso en base a 100 partes en peso de la resina mencionada anteriormente y la resina de poli(fluoruro de vinilideno) se amasaron en fusión en un extrusor axial simple de 40 mmΦ, y el producto amasado obtenido se extruyó a través de pequeños poros de una boquilla unida al final del extrusor en una hebra, se enfrió, se cortó de manera que el peso de los gránulos de resina de la hebra es aproximadamente 1,8 mg, y se secó para dar gránulos de resina.

1 kg de los gránulos de resina mencionados anteriormente se cargaron junto con 3,5 litros de agua como un medio de dispersión en un recipiente sellado de 5 litros equipado con un agitador, se añadieron adicionalmente 0,3 partes en peso de caolín como un agente de dispersión, 0,004 partes en peso de un tensioactivo: alquilbencenosulfonato sódico como un auxiliar de dispersión y 0,01 partes en peso de sulfonato de aluminio al medio de dispersión, se introdujo gas dióxido de carbono como un agente de soplado al interior del recipiente sellado hasta una presión total de 0,3 MPa, y la temperatura se elevó bajo agitación a la temperatura de expansión mostrada en la tabla. Después de alcanzarse la temperatura de expansión, se añadió gas dióxido de carbono adicional para ajustar la presión total a 0,4 MPa, esta temperatura se mantuvo durante 15 minutos, se realizó una operación de cristalización isotérmica de manera que podría obtenerse un valor calórico endotérmico predeterminado de los picos de alta temperatura, y el contenido se descargó bajo una presión atmosférica para dar los gránulos expandidos mostrados en la tabla. Mientras, las partes en peso para indicar las cantidades usadas del agente de control de diámetro celular, agente de dispersión, tensioactivo, sulfato de aluminio y agente de soplado mencionados anteriormente son relaciones basadas en 100 partes en peso de los gránulos de resina.

(2) Producción de artículo moldeado de gránulos expandidos

Los gránulos expandidos obtenidos como anteriormente se llenaron en una cavidad de moldeado de longitud vertical de 150 mm x longitud horizontal de 60 mm x espesor de 50 mm, y se realizó moldeado en molde por calentamiento por vapor bajo una presión de moldeado mostrada en la tabla (la presión de vapor saturada, y la presión de vapor en la tabla representa presiones manométricas) para dar un artículo moldeado de los gránulos expandidos. Dicho artículo moldeado de gránulos expandidos se curó en un horno a 80°C durante 12 horas para dar un artículo moldeado de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno).

La densidad aparente del artículo moldeado obtenido de los gránulos expandidos y los resultados de las evaluaciones de dicho artículo moldeado de los gránulos expandidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 5 a 7

Los gránulos de resina y gránulos expandidos, y los artículos moldeados de los gránulos expandidos se obtuvieron de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que se usó un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (fabricado por Arkema, KYNAR FLEX núm. 2800, punto de fusión: 146°C, temperatura de cristalización: 122°C, MFR: 4 g/10 min (temperatura: 230°C, carga: 5 kg)) como la resina de poli(fluoruro de vinilideno). Las evaluaciones de dichos artículos moldeados de los gránulos expandidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8 a 11 y Ejemplo comparativo 1

Los gránulos de resina y gránulos expandidos, y artículos moldeados de los gránulos expandidos se obtuvieron de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que se usó un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (fabricado por Arkema, KYNAR FLEX núm. 2800, punto de fusión: 143°C, temperatura de cristalización: 117°C, MFR: 5 g/10 min (temperatura: 230°C, carga: 5 kg)) como la resina de poli(fluoruro de vinilideno). Las evaluaciones de dichos artículos moldeados de los gránulos expandidos se muestran en la Tabla 3. Mientras, la densidad aparente y el diámetro celular de los gránulos expandidos del Ejemplo comparativo 1 podrían no medirse exactamente debido a la ruptura de las células.

Ejemplos 12 a 17

Los gránulos de resina y gránulos expandidos, y artículos moldeados de los gránulos expandidos se obtuvieron de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que se usó un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (fabricado por Solvay Solexis, SOLEF21508, punto de fusión: 133°C, temperatura de cristalización: 94°C, MFR: 24 g/10 min (temperatura: 230°C, carga: 5 kg)) como la resina de poli(fluoruro de vinilideno). Las evaluaciones de dichos artículos moldeados de los gránulos expandidos se muestran en la Tabla 4. Sin embargo, el Ejemplo 15 se expandió en dos etapas y se sometió a moldeado bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4.

Los artículos moldeados obtenidos de los gránulos expandidos se evaluaron como sigue.

(1) Apariencia del artículo moldeado

El artículo moldeado de los gránulos expandidos se juzgó visualmente, y se evaluó como sigue.

*1 muestra que se observó contracción ligera en el artículo moldeado.

*2 muestra que se observó fusión ligera en el artículo moldeado.

*3 muestra que la expansión secundaria fue insuficiente y se observó una parte que no era lisa en una parte de la superficie.

(2) Unión por condensación entre gránulos expandidos en el artículo moldeado

5 En una superficie de las superficies de longitud vertical: 150 mm x longitud horizontal: 60 mm del artículo moldeado que se moldea en la cavidad del molde de longitud vertical: 150 mm x longitud horizontal: 60 mm x espesor: 50 mm, aproximadamente 10 mm de un corte se hace en la dirección del espesor de dicho artículo moldeado usando un cúter de manera que corta la longitud de dicho artículo moldeado en dos longitudes iguales, y un valor de la relación (b/n) del número de los gránulos expandidos presentes en la sección de ruptura (n) y el número de los gránulos expandidos fracturados de material (b) se calcula mediante un ensayo en que dicho artículo moldeado se fractura plegando dicho artículo moldeado desde la parte de corte.

10 Cuando más fuerte es la unión por condensación entre los gránulos expandidos, mayor se vuelve el valor del ensayo de ruptura (b/n). Además, un mayor valor de (b/n) es preferible ya que la unión por condensación entre los gránulos expandidos se vuelve completa y el artículo moldeado tiene buenas propiedades mecánicas tales como resistencia a la flexión y resistencia a la tensión. El número de los gránulos expandidos (n) mencionado anteriormente es la suma del número de los gránulos expandidos que se deslaminan entre los gránulos expandidos y el número de los gránulos expandidos que se rompen del material en los gránulos expandidos (b).

[Tabla 1]

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Gránulos expandidos	Densidad aparente	g/L	134	199	121	585
	Diámetro celular promedio	µm	100	63	105	71
Curva DSC del primer calentamiento	Valor calórico total de pico C endotérmico	J/g	46,4	45,4	43,4	44,3
	Valor calórico de picos D de alta temperatura	J/g	1,3	2	0,7	4,8
Curva DSC del segundo calentamiento	Valor calórico total del pico A endotérmico	J/g	46	46	46	46
	Temperatura pico del pico endotérmico (área máxima)	°C	158,2	158,2	158,2	158,2
	Valor calórico en el lado B de mayor temperatura	J/g	8	8	8	8
Condiciones para la expansión	Temperatura de expansión	°C	153	152	154	151
	Gas dióxido de carbono	MPa	4	4	4	4
	Agente de control celular	-	PTFE	PTFE	PTFE	-
Expansión en dos etapas	Pretratamiento (aplicación de presión interna)	MPa	-	-	-	-
	Presión de vapor para la expansión en dos etapas	MPa	-	-	-	-
	Densidad a granel	g/L	-	-	-	-
Moldeado en molde	Tratamiento antes del moldeado (aplicación de presión interna)	MPa	0	0	0	0
	Presión de vapor mínima para el moldeado	MPa	0,38	0,46	0,36	0,46
	Densidad aparente del artículo moldeado	g/L	115	157	114	479
Evaluaciones	Apariencia del artículo moldeado	-	Buena	Buena	*1	*3
	Unión por condensación entre gránulos expandidos	-	0,9 o más	0,9 o más	0,9 o más	0,9 o más

[Tabla 2]

		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	
Gránulos expandidos	Densidad aparente	g/L	146	462	415
	Diámetro celular promedio	µm	50	108	32
Curva DSC del primer calentamiento	Valor calórico total del pico C endotérmico	J/g	36,7	32,7	32,6
	Valor calórico de los picos D de mayor temperatura	J/g	5,3	9	11,9
Curva DSC del segundo calentamiento	Valor calórico total del pico A endotérmico	J/g	32	32	32
	Temperatura pico del pico endotérmico (área máxima)	°C	146,1	146,1	146,1
	Valor calórico en el lado B de mayor temperatura	J/g	9,6	9,6	9,6
Condiciones para la expansión	Temperatura de expansión	°C	149	143	143
	Gas dióxido de carbono	MPa	4	4	4
	Agente de control del diámetro celular	-	PTFE	-	PTFE
Expansión en dos etapas	Pretratamiento (aplicación de presión interna)	MPa	-	-	-
	Presión de vapor para la expansión en dos etapas	MPa	-	-	-
	Densidad a granel	g/L	-	-	-
Moldeado en molde	Tratamiento antes del moldeado (aplicación de presión interna)	MPa	0	0	0
	Presión de vapor mínima para el moldeado	MPa	0,32	0,42	0,46
	Densidad aparente del artículo moldeado	g/L	105	350	400
Evaluaciones	Apariencia del artículo moldeado	-	Buena	Buena	*3
	Unión por condensación entre los gránulos expandidos	-	0,9 o más	0,9 o más	0,1 o menos

[Tabla 3]

		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 1
Gránulos expandidos	Densidad aparente	245	354	241	502	-
	Diámetro celular promedio	141	169	249	97	-
Curva DSC del primer calentamiento	Valor calórico total del pico C endotérmico	27,4	31,3	26,2	31,5	26,1
	Valor calórico de picos D de mayor temperatura	3,6	4,6	1,2	5,9	0,4
	Valor calórico total del pico A endotérmico	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
	Temperatura pico del pico endotérmico (área máxima)	143,1	143,1	143,1	143,1	143,1
Curva DSC del segundo calentamiento	Valor calórico en el lado B de mayor temperatura	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	Temperatura de expansión	140	139	145	138	148
	Gas dióxido de carbono	4	4	4	4	4
	Agente de control del diámetro celular	NaCl	-	NaCl	Hidróxido de Al	Hidróxido de A
Expansión en dos etapas	Pretratamiento (aplicación de presión interna)	-	-	-	-	-
	Presión de vapor para la expansión en dos etapas	-	-	-	-	-
	Densidad a granel	-	-	-	-	-
	Tratamiento antes del moldeado (aplicación de presión interna)	0	0	0	0	-
Moldeado en molde	Presión de vapor mínima para moldeado	0,24	0,3	0,22	0,38	-
	Densidad aparente de artículo moldeado	157	254	226	408	-
	Apariencia del artículo moldeado	Buena	Buena	*1	*3	El moldeado fue imposible
Evaluaciones	Unión por condensación entre los gránulos expandidos	0,9 o más	0,9 o más	0,9 o más	0,9 o más	-

[Tabla 4]

		Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Gránulos expandidos	Densidad aparente	g/L	253	245	60	286	434
	Diámetro celular promedio	µm	36	259	114	385	75
Curva DSC del primer calentamiento	Valor calórico total del pico C endotérmico	J/g	26,1	24,5	24,8	25	24,6
	Valor calórico de picos D de mayor temperatura	J/g	7,2	3,8	5,6	2	8,9
	Valor calórico total del pico A endotérmico	J/g	23,8	21,7	21,7	23,8	21,7
	Temperatura pico del pico endotérmico (área máxima)	°C	133,3	133,6	133,6	133,3	133,6
Curva DSC del segundo calentamiento	Valor calórico en el lado B de mayor temperatura	J/g	7,9	5,9	5,9	7,9	5,9
	Temperatura de expansión	°C	131	131	129	134	126
	Gas dióxido de carbono	MPa	4	4	4	4	4
	Agente de control de diámetro celular		NaCl	Hidróxido de Al	NaCl	-	NaCl
Expansión en dos etapas	Pretratamiento (aplicación de presión interna)	MPa	-	-	0,06	-	-
	Presión de vapor para la expansión en dos etapas	MPa	-	-	0,086	-	-
	Densidad a granel	g/L	-	-	63	-	-
	Tratamiento antes del moldeado (aplicación de presión interna)	MPa	0,08	0,07	0,08	0	0
Moldeado en molde	Presión de vapor mínima para el moldeado	MPa	0,16	0,16	0,13	0,16	0,24
	Densidad aparente del artículo moldeado	g/L	88	101	47	268	434
	Apariencia del artículo moldeado	-	Buena	Buena	Buena	*1	*2
Evaluaciones	Unión por condensación entre los gránulos expandidos	-	0,9 o más	0,9 o más	0,9 o más	0,9 o más	0,9 o más

Aplicabilidad industrial

5 Los gránulos expandidos de la presente invención son gránulos expandidos que pueden moldearse mediante
 moldeado en molde, pueden proporcionar un artículo moldeado de los gránulos expandidos que tiene una forma que
 corresponde a la cavidad del molde, y pueden conservar el peso del artículo moldeado mientras mantienen
 esencialmente las ventajas de una resina de poli(fluoruro de vinilideno) de excelente resistencia al clima y retardo
 del fuego, y son útiles como un material no contaminante para aplicaciones en materiales aislantes del calor en salas
 blancas, y aplicaciones en materiales aislantes del calor, materiales aislantes del sonido, materiales absorbentes de
 impactos y similares al aire libre, que utilizan resistencia al clima, además de aplicaciones en materiales aislantes del
 10 calor y materiales absorbentes de impactos en vehículos ferroviarios, vehículos del campo aeroespacial y similares,
 como un artículo expandido blando para aplicaciones retardantes de llama que utilizan retardo del fuego.

Lista de signos de referencia

- B: el valor calórico en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área
 máxima en la curva DSC del segundo calentamiento.
- 15 D: el valor calórico del pico endotérmico (pico de alta temperatura) en el lado de mayor temperatura que el pico
 inherente de la resina en la curva DSC del primer calentamiento.
- Tm: la temperatura pico del pico endotérmico en el área máxima de la curva DSC del segundo calentamiento.
- PTmc: la temperatura pico del pico inherente de la resina en la curva DSC del primer calentamiento.
- PTmd: la temperatura pico del pico de alta temperatura en la curva DSC del primer calentamiento.
- Pc: el pico inherente en la curva DSC del primer calentamiento.
- 20 Pd: el pico de alta temperatura en la curva DSC del primer calentamiento.
- α : el punto que corresponde a la temperatura de inicio de fusión de la resina en la curva DSC.
- β : el punto que corresponde a la temperatura final de fusión de la resina en la curva DSC.
- γ : el punto en la curva DSC que corresponde a la parte valle entre el pico inherente y el pico de alta temperatura en
 la curva DSC.
- 25 δ : la intersección de la línea recta que es paralela al eje vertical del gráfico con la línea recta que conecta el punto α
 y el punto β .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) que tienen una estructura cristalina y preparados expandiendo gránulos de resina que están impregnados con un agente de soplado, en donde una curva DSC que se mide cuando se calientan de 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de resina de fluoruro de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mediante una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor (una curva DSC de primer calentamiento) tiene un pico endotérmico que es pico inherente en la resina de poli(fluoruro de vinilideno) y uno o más picos endotérmicos (picos de alta temperatura en el lado de mayor temperatura del pico inherente, y los picos de alta temperatura tienen un valor calórico de 0,5 a 30 J/g.
- 10 2. Los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según la reivindicación 1, en donde una curva DSC que se mide cuando se calientan de 1 a 3 mg de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se enfrían de 200°C a 25°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min, y se calientan de nuevo de 25°C a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min mediante una calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor (una curva DSC de segundo calentamiento) y la curva DSC del primer calentamiento satisfacen la condición de la siguiente fórmula (1),
- 15
$$0,5 \times B/A - 0,06 \leq D/C \leq 2 \times B/A - 0,3 \quad (1)$$
- 20 en donde A representa el valor calórico total del pico endotérmico de la curva DSC del segundo calentamiento, B representa el valor calórico en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene un área máxima de la curva DSC del segundo calentamiento, C representa el valor calórico total del pico endotérmico de la curva DSC del primer calentamiento, y D representa el valor calórico de los picos de alta temperatura en la curva DSC del primer calentamiento, respectivamente.
3. Los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según la reivindicación 2, en donde el valor calórico total A del pico endotérmico y el valor calórico B en el lado de mayor temperatura que la temperatura pico del pico endotérmico que tiene el área máxima satisfacen la condición de la siguiente fórmula (2) en la curva DSC del segundo calentamiento:
- 25
$$0,16 \leq B/A \leq 0,80 \quad (2)$$
4. Los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la resina de poli(fluoruro de vinilideno) que compone los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) es un copolímero de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno o un copolímero de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno.
- 30 5. Un artículo moldeado de gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno), que se obtiene por moldeado en molde de los gránulos expandidos de resina de poli(fluoruro de vinilideno) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIG. 1

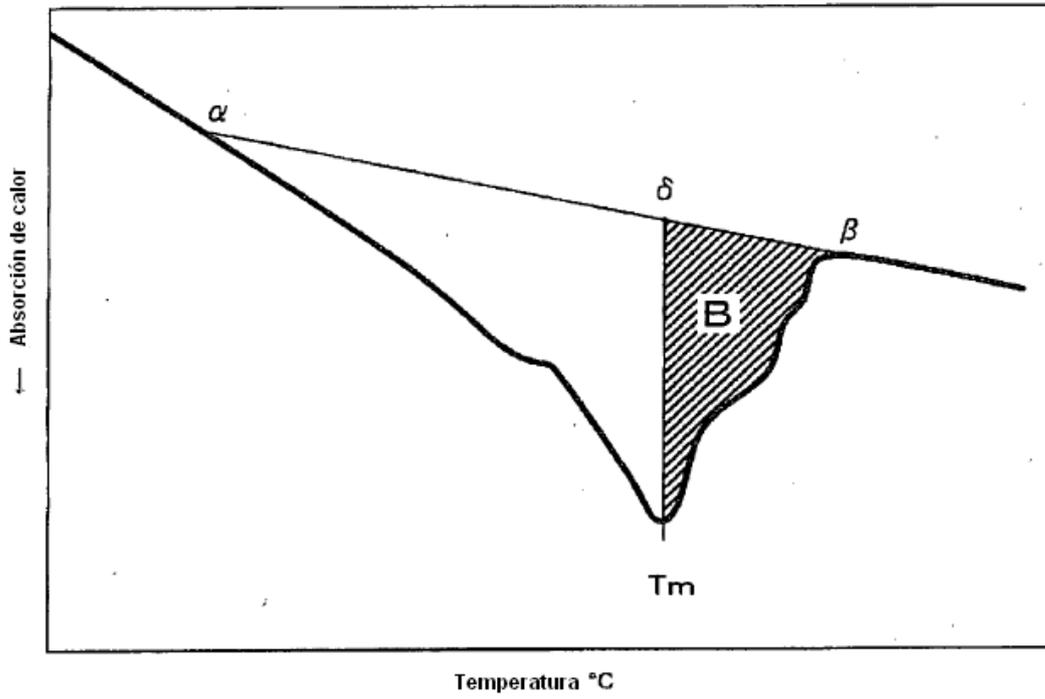


FIG. 2

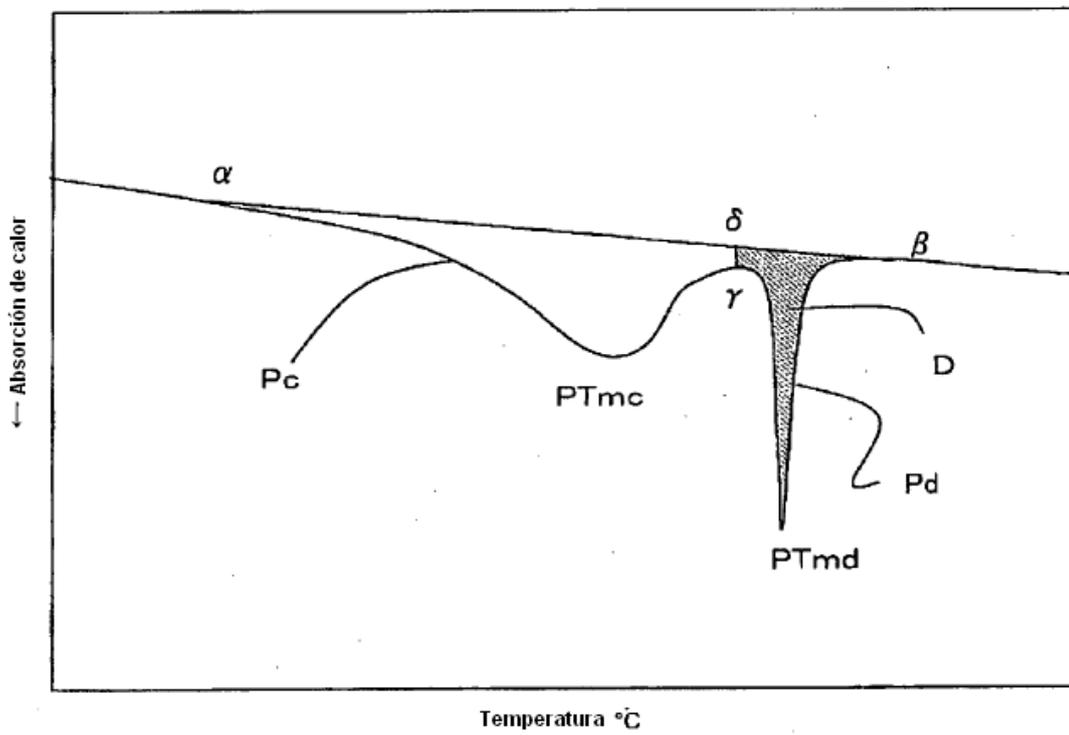


FIG. 3

