

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 039**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/24** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

**B29C 44/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2005 PCT/GB2005/001626**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2005 WO05105907**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2005 E 05738804 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 1745093**

54 Título: **Espumas de fluoropolímero reticuladas, procedimiento para fabricarlas y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

**28.04.2004 GB 0409482**

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

**27.12.2016**

73 Titular/es:

**ZOTEFOAMS PLC (100.0%)  
675 Mitcham Road  
Croydon CR9 3AL, GB**

72 Inventor/es:

**JACOBS, PAUL;  
LOCK, ROGER;  
WITTEN, NEIL;  
WERTH, MICHAEL y  
AMIN-SANAYEI, RAMIN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 595 039 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

Espumas de fluoropolímero reticuladas, procedimiento para fabricarlas y sus aplicaciones

5 La presente invención se refiere a espumas de fluoropolímero, a procedimientos para fabricarlas y a sus aplicaciones. Las espumas de alta calidad se producen impregnando resinas de fluoropolímero con gas inerte a alta presión y luego reduciendo la presión para expandir el material. Las resinas se reticulan para permitir que tengan lugar la impregnación y expansión muy por encima del punto de ablandamiento normal. Las espumas obtenidas se pueden fabricar con cualquier forma deseada, tal como tubos, láminas, cintas, bloques y varillas, usando técnicas tales como corte, soldadura, termoformado y unión con adhesivo. Alternativamente, la resina de fluoropolímero se puede expandir directamente en la forma deseada, por ejemplo, expandiendo la resina de fluoropolímero impregnada en un molde. Son útiles en aplicaciones en las que se requiere baja densidad o aislamiento eléctrico o térmico. Tienen beneficios adicionales de alta pureza, baja extractabilidad, alta radiación y resistencia a los rayos UV, resistencia química, resistencia térmica y baja inflamabilidad.

15 Las espumas de celda cerrada son materiales utilizados en aplicaciones en las que se requieren peso liviano, flotación, aislamiento térmico, aislamiento eléctrico y efectos de amortiguación. Las espumas de celda cerrada hechas de poliestireno, polietileno de diferentes densidades y poliuretanos se conocen bien. No obstante, las espumas hechas de los materiales mencionados están limitadas en resistencia térmica, resistencia química, resistencia a las condiciones climáticas, y en las propiedades de envejecimiento en términos generales. Asimismo, los tipos estándar de dichas espumas son altamente inflamables, y existe la necesidad de espumas en aplicaciones críticas tales como aeroespacio, transporte masivo, industria marina, de construcción, eléctrica tal como cable, electrónica, microelectrónica y semiconductora, y química tal como en las industrias petroquímica y farmacéutica para espumas de alta pureza que también tengan resistencia química, resistencia al clima y buena resistencia al fuego. Las espumas hechas a partir de fluoropolímeros pueden satisfacer estos requisitos.

25 La patente US 5.885.494 (du Pont) describe una estructura tubular compuesta que comprende una primera capa de fluoropolímero y un sustrato en contacto con dicha capa, en donde el primer fluoropolímero es espumable a una temperatura en la cual el sustrato es o bien menos espumable o no es espumable. La intención del método descrito es prevenir la espumación del sustrato en comparación con la primera capa de fluoropolímero, y una forma de hacerlo es reticular el material de sustrato. No se describe, no obstante, que la primera capa de fluoropolímero esté reticulada.

30 El documento WO 00/43193 (Tan) describe un procedimiento para la producción de espumas poliméricas microcelulares en las que se calienta un polímero hasta encima de su punto de ablandamiento a una presión elevada y luego la presión se libera total o parcialmente y la temperatura se extingue hasta debajo del punto de ablandamiento. O bien la presión se puede reducir hasta ambiente y luego extinguir de inmediato la temperatura, o se puede reducir parcialmente, enfriar la temperatura por debajo del punto de ablandamiento y luego reducir la presión hasta ambiente. No se describe la reticulación del polímero.

35 El documento US 5.837.173 (Ausimont) se refiere a un procedimiento para preparar artículos expandidos basados en copolímeros de etileno-clorotrifluoroetileno que tienen grandes características dieléctricas, en donde se inyecta nitrógeno en una mezcla de polímero fundido en un proceso continuo para provocar la expansión del polímero. No se describe la reticulación del polímero.

40 El documento US 4.843.123 (Lee) describe un procedimiento para formar espumas de fluoropolímero termoestables mezclando componentes de fluoropolímero fluido y permitiendo que la mezcla se gelifique en una cámara estanca a la presión en contacto con un gas. El fluoropolímero gelificado luego se extrae de la cámara y se calienta a una temperatura relativamente baja para curar y espumar simultáneamente el fluoropolímero.

45 Las patentes US 4615850 y US 4675345 describen el uso de agentes de soplado químico combinados con plastificantes y agentes nucleantes para producir espumas de homopolímeros y copolímeros de PVDF y sus mezclas. No obstante, estas espumas carecen de pureza y no tienen un tamaño de celda muy uniforme. La patente US 4425443 describe también las limitaciones de usar ciertos agentes de soplado químico, y en particular la degradación térmica de la resina que puede ocurrir. Las patentes US 5883197 y US 6506809 describen el uso de aditivos nucleantes específicos para lograr espumas de mejor calidad. Las patentes EP 223155 y JP 06047857 A describen el uso de un disolvente, preferentemente diclorodifluorometano como el agente de expansión para espumas de fluoropolímero. Estos procedimientos tienen la desventaja de usar disolventes costosos que deben ser cuidadosamente eliminados como para no deteriorar la resistencia química y/o la pureza.

50 La patente JP 07011037 A describe el uso de copolímeros de PVDF reticulados con relaciones de expansión de 3 a 50 veces en aplicaciones que requieren una estructura de celda fina y uniforme, y excelentes características ignífugas, flexibilidad, moldeo, procesabilidad y fluidez.

55 La presente invención se refiere en general a un método y a productos elaborados por este método que permiten la producción de espumas de fluoropolímero de alta calidad sin ningún aditivo. Las resinas de fluoropolímero se someten a gases inertes a temperaturas y presiones elevadas, tras lo cual absorben ciertas cantidades de estos gases. Reducir la presión a una temperatura encima del punto de ablandamiento de la resina permite que estas

resinas se expandan para producir espumas de fluoropolímero de celda cerrada con una distribución de tamaño de celda muy homogénea y un alto porcentaje de celdas cerradas. La etapa de expansión puede tener lugar en el recipiente de alta presión utilizado para absorber los gases en las resinas o en un recipiente de presión inferior secundario. Si se utiliza un recipiente secundario, las resinas deben enfriarse bajo presión con el fin de limitar que ocurra la expansión en el primer recipiente.

En un primer aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para elaborar una espuma de fluoropolímero de celda cerrada que comprende las etapas de: (a) someter una resina de fluoropolímero a por lo menos un gas inerte a una presión mayor que atmosférica con el fin de impulsar gas hacia la resina, (a1) elevar la temperatura de la resina hasta o encima de su punto de ablandamiento, en donde las etapas (a) y (a1) pueden tener lugar simultáneamente o en donde la etapa (a1) tiene lugar antes de la etapa (a), y (b) reducir la presión a la vez que se mantiene la temperatura en o encima del punto de ablandamiento de la resina, con el fin de expandir la resina para producir una espuma de fluoropolímero de celda cerrada, en donde la resina se reticula antes de la expansión irradiándola con un haz de electrones o radiación gama, en donde la dosis de radiación oscila entre 5 y 200 kGy.

Se ha descubierto que, sorprendentemente, reticular la resina antes de la expansión ayuda a elaborar un producto de espuma de celda cerrada de baja densidad y alta calidad. Esto se contrapone al uso de reticulación en el documento US 5.885.494 mencionado anteriormente, en donde la reticulación se emplea con el fin de incrementar el peso molecular y prevenir la expansión de la capa de sustrato.

La reticulación antes de la expansión permite que el proceso opere por encima del punto de fusión de una resina semicristalina sin flujo severo del material. Operar encima del punto de fusión reduce el tiempo para que se disemine el gas en la lámina y aumenta la cantidad de gas en la lámina a una presión determinada. La reticulación se puede obtener por irradiación de haz de electrones o irradiación gama. Las dosis típicas para reticulación de radiación directa están en el intervalo de 5 a 200 kGy, pero un intervalo preferencial es 25 a 100 kGy. Después de reticular, el material espumado tiene una relación (tangente delta) de módulo de pérdida dinámica a módulo de almacenaje dinámico entre 0,24 y 0,9 a una temperatura entre 10 y 100°C encima del punto de fusión.

La longitud de tiempo de la etapa (a) depende de factores tales como la identidad de la resina, su espesor y la temperatura y la presión del gas. En términos generales, la resina se trata hasta que se satura con el gas (que puede determinarse empíricamente usando un procedimiento de peso iterativo).

En la etapa (b), la temperatura preferiblemente se mantiene por encima del punto de ablandamiento hasta el momento en que se logra la expansión deseada. Esto se controla controlando la caída de presión en la etapa (b).

Ventajosamente, antes de la etapa (a), a la resina de fluoropolímero se le da la forma deseada, típicamente una lámina espesa aunque se pueden contemplar otras formas, usando cualquier técnica conocida por el experto en la materia, por ejemplo, extrusión, moldeo a inyección o moldeo por compresión. La etapa (b) puede tener lugar en el recipiente de alta presión utilizado para absorber los gases en las resinas.

En una realización, la etapa (a) tiene lugar en un recipiente de alta presión y la etapa de expansión (b) tiene lugar en un segundo recipiente de expansión inferior. Más preferiblemente, antes de la etapa (b):

(a2) la presión se reduce hasta una presión superior que la presión atmosférica pero inferior que la presión de la etapa (a) y la resina se enfría hasta debajo de su punto de ablandamiento para dar como resultado la resina de fluoropolímero parcialmente expandida,

(a3) la resina de fluoropolímero parcialmente expandida se calienta hasta una temperatura por encima de su punto de ablandamiento bajo una presión de gas, preferiblemente aire o gas inerte.

La temperatura de la resina parcialmente expandida resultante de la etapa (a2) se puede mantener a ambiente o ventajosamente se puede reducir hasta debajo de ambiente con el fin de retrasar la pérdida esperada de gas de la resina. Esto tiene la ventaja de que el tiempo disponible entre las etapas (a2) y (a3) se puede extender de manera tal que la etapa (a3) y (b) se puede llevar a cabo en un momento posterior y/o en una ubicación remota.

Los expertos en la técnica reconocerán el uso, para este propósito, de recipientes de almacenamiento y envío utilizados en el manipuleo y el movimiento de larga distancia de artículos perecederos y otros productos alimenticios. Dichos recipientes típicamente mantienen el contenido del recipiente en un entorno de temperatura sub-ambiente. Se han empleado temperaturas hasta -40°C (-40°F).

La resina de fluoropolímero parcialmente expandida de la etapa (a2) se puede calentar en un molde, tras lo cual el calor causa que la resina de fluoropolímero se ablande y expanda en el molde. El resultado es un aparato de espuma de fluoropolímero de celda cerrada con una forma definida. Este procedimiento es distinto del procedimiento termoformado en el que la espuma previamente expandida se calienta y luego se moldea a la forma deseada.

Alternativamente, la resina parcialmente expandida de la etapa (a2) se puede retener en la forma de una espuma de fluoropolímero de celda cerrada de alta densidad sin la necesidad de mayor expansión.

En una realización particularmente preferida, la espuma de fluoropolímero de celda cerrada es sustancialmente homogénea. El procedimiento preferiblemente se lleva a cabo solamente en la resina de fluoropolímero y no en ningún otro material simultáneamente con dicha resina. Sin embargo, si una segunda resina está presente mientras el procedimiento se lleva a cabo, la resina que se reticula antes de la expansión preferiblemente se expande más que la resina no reticulada.

Se prefiere particularmente que la invención se refiera a un proceso en lotes en lugar de un proceso continuo. En otros términos, los lotes discretos de resina se tratan individualmente en recipientes a presión en lugar de tratar una longitud potencialmente infinita de resina en un proceso continuo, por ejemplo en una extrusora.

La presente invención también se refiere a las espumas de fluoropolímero elaboradas por el procedimiento descrito, con preferencia por polímeros a base de (vinilideno difluoruro) y sus copolímeros termoplásticos.

La presente invención se refiere además:

a la transformación de dichas espumas de fluoropolímero por moldeo, adhesión, corte, fresado, perforación, estampado, laminado y termoformado en cualquier forma deseable tal como tubos, varillas, envolturas, recipientes, esferas, láminas, rodillos y cintas,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en dispositivos de flotación,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en cualquier forma deseada en aislamiento térmico y/o acústico,

a la incorporación de dichas espumas de fluoropolímero junto con láminas, películas, espumas, textiles, refuerzos o cualquier otro material natural o sintético conocido por el experto en la técnica (tal como tela o cuero) en estructuras complejas por laminación, unión con adhesivo, costura y otras técnicas de sujeción permanentes o provisorias,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en cualquier forma deseada en aislamiento eléctrico,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en material de embalaje o en envases,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en aplicaciones de alta pureza en paneles de salas estériles, sellos, aislamientos y en equipos,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en obturadores o sellos,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en dispositivos sensores,

al uso de dichas espumas de fluoropolímero en barreras ignífugas de auto-extinción, o a cualquier combinación de los usos anteriormente mencionados.

Con respecto al fluoropolímero, los fluoropolímeros espumables son de un tipo tal que se pueden transformar por extrusión, moldeo a inyección, moldeo por compresión u otras técnicas de formado conocidas por los expertos en la materia. Los fluoropolímeros pueden ser semicristalinos o amorfos, preferiblemente semicristalinos. Preferiblemente, los fluoropolímeros pueden reticularse por radiación.

Preferiblemente, el fluoropolímero es PVDF o un copolímero de PVDF con comonómeros hexafluoropropileno (HFP) o cloro-trifluoro-etileno (CTFE), una mezcla de dos o más de dichos polímeros, o ECTFE, el copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, o ETFE, el copolímero de etileno-tetrafluoroetileno.

Los fluoropolímeros y copolímeros de VDF, tales como KYNAR® (Atofina) colectivamente polímeros basados en VDF, en donde la porción de VDF es mayor que el porcentaje molecular de comonómeros total, se conocen bien y se usan ampliamente. Entre la diversidad de fluoropolímeros a base de tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno y otros monómeros que contienen flúor, los polímeros basados en VDF son únicos, ofreciendo la gama más amplia posible de opciones de procesamiento para obtener artículos que tienen atributos beneficiosos asociados con mejor resistencia química y propiedades de superficie. Por lo tanto, entre el amplio espectro de fluoropolímeros actualmente utilizados, los polímeros basados en VDF pueden fundirse en equipos de procesamiento típicos para resinas termoplásticas para extrusión o moldeo tales como películas sopladas por extrusión y moldeo.

Los polímeros basados en VDF se pueden preparar por copolimerización de VDF y HFP y/o por sustitución o adición de uno o más de otros fluoromonómeros incluidos, aunque sin limitarse a ello, tetrafluoroetileno (TFE), clorotrifluoroetileno (CTFE), perfluorometil vinil éter (PMVE), perfluoropropil vinil éter (PPVE), perfluoroalquil vinil éter (PAVE), vinil fluoruro (VF), trifluoroetileno (TrFE), para parte o todo el hexafluoropropileno. También se contempla cualquier otro polímero procesable por fundición y reticulable a través de cualquier otro medio, por ejemplo, reticulación de radicales libres.

El experto en la técnica reconocerá que se pueden incluir también pequeñas cantidades de un tercer monómero que se sepa que es copolimerizable con VDF (hasta aproximadamente 10% en peso del nivel de HFP) en las resinas anteriormente descritas. Dichos monómeros copolimerizables conocidos, por ejemplo, se pueden seleccionar entre

alquenos C(3-8) que contienen por lo menos un átomo de flúor, un alquil vinil éter que contiene por lo menos un átomo de flúor, una cetona alifática o cíclica C(3-6) que contiene posiciones  $\alpha$ - $\alpha'$  fluoradas y alquenos no fluorados C(2~4), alquil vinil éteres C(3-6) o vinil ésteres C(4-6). Un ejemplo de un terpolímero termoplástico es Dyneon THV que es un polímero de VDF, HFP y TFE.

5 Con respecto al copolímero de PVDF, la proporción de VDF es por lo menos 60% en peso y preferiblemente por lo menos 85% en peso. Los comonómeros ventajosamente se eligen entre HFP, CTFE, TFE y TrFE. Las resinas de fluoropolímero se pueden pigmentar o incluyen otros aditivos, modificadores o reforzadores. En una realización preferida de la presente invención, pueden contener aditivos funcionales tales como supresores de llamas y humo o aditivos antiestática.

10 Antes de la etapa (a), la resina de fluoropolímero se extruye ventajosamente en la forma de una lámina espesa aunque se puede emplear cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, moldeo por compresión o moldeo por inyección.

Con respecto a gases inertes, se usan solamente gases de baja ebullición inertes tales como argón, dióxido de carbono y nitrógeno, como agentes de soplado. El gas inerte se deja diseminar en el fluoropolímero a una temperatura y presión específicas para lograr una densidad predefinida en expansión.

15

En una realización, se usa nitrógeno como el agente de soplado. Esto permite mayor control y estabilidad en las etapas de espumación (expansión) y post-espumación.

En cuanto al procedimiento, en la etapa (a), la temperatura está preferiblemente por encima de la transición vítrea de la resina de fluoropolímero durante la impregnación, y ventajosamente en o encima del punto de fusión si el fluoropolímero es semicristalino. En una realización preferida, está entre 15 y 135°C por encima del punto de ebullición. El experto en la técnica reconocerá que tanto la temperatura de transición vítrea como el punto de ebullición estarán influenciados por la presión a la que tiene lugar el procedimiento.

20

En la etapa b), la temperatura está por encima del punto de ablandamiento de la resina de fluoropolímero y es tal que es lo suficientemente blanda para permitir que ocurra la expansión en la liberación de la presión. La temperatura está ventajosamente en o por encima del punto de fusión si el fluoropolímero es semicristalino. En una realización preferida, está entre 15 y 135°C por encima del punto de ebullición. La presión se reduce permitiendo que estas resinas se expandan para producir espuma de fluoropolímero de celda cerrada.

25

En la etapa (a3) anteriormente descrita, la resina de fluoropolímero parcialmente expandida se puede transferir a un recipiente de presión inferior secundario y se recalienta a una temperatura a la cual la resina es lo suficientemente blanda para permitir que ocurra la expansión. Esta temperatura puede estar en el mismo intervalo utilizado en la etapa (b). La presión es preferiblemente entre 5 y 200 bar, más preferiblemente entre 5 y 40 bar y lo más preferiblemente entre 10 y 20 bar.

30

La resina de fluoropolímero parcialmente expandida de la etapa (a2) se puede calentar en un molde bajo presión atmosférica. El calor causa que la resina de fluoropolímero se ablande y expanda en un aparato de espuma de fluoropolímero de celda cerrada de la forma deseada.

35

Alternativamente, la resina de fluoropolímero parcialmente expandida de la etapa (a2) se puede retener en la forma de una espuma de fluoropolímero de celda cerrada de alta densidad.

Como resultado de la naturaleza flexible del procedimiento, se pueden lograr relaciones de expansión de menos de 2:1 a más de 75:1 (es decir, la densidad de la espuma oscila entre  $>1000\text{kg/m}^3$  y  $<20\text{kg/m}^3$ ) y el tamaño de la celda puede ser controlado minuciosamente. Los tamaños de celda de espuma promedio se pueden determinar por microscopía óptica, y midiendo y contando un mínimo de 250 celdas para crear un peso estadístico aceptable. Las espumas son muy homogéneas. Los tamaños de celdas promedio pueden variar entre 10 y 5000 micrómetros con una desviación estándar que tiene un valor de menos de 50% y preferencialmente menos de 30 % del tamaño de celda promedio.

40

Con respecto a los usos de la espuma, las espumas usualmente se producen en la forma de láminas. Las láminas se pueden cortar usando una sierra de cinta, un cortador por chorro de agua, una fresadora o cualquier otra técnica conocida por el experto en la materia. Se pueden soldar con calor mediante técnicas estándar para formar laminados con cualquier espesor deseado. Las láminas se pueden cortar en tiras de cualquier espesor. La espuma de fluoropolímero se puede termoformar en muchas formas con el uso de un molde que se puede calentar. Por ejemplo, se pueden obtener aros, tazas, medios tubos, platillos, cubas, bolas u objetos de forma ovalada. La superficie tendrá una envuelta cerrada debido al efecto de cubrición de las paredes más externas de la celda. Las láminas se pueden termoformar y fijar para formar una capa aislante térmica o segura para sistemas de tuberías, recipientes y envases. Como resultado de la resistencia química y de la radiación intrínseca, así como también de la resistencia al fuego unida a la evolución de baja llama y humo y a la alta pureza intrínseca, las espumas de fluoropolímero son particularmente interesantes para propósitos de aislamiento en las industrias química, de electrónica, microelectrónica, farmacéutica, de exploración y producción de gas y petróleo, refinería de gas y petróleo, construcción y nuclear. Las láminas se pueden cortar y/o termoformar para formar sellos y obturaciones.

45

50

55

5 Las láminas se pueden cortar y/o termoformar para obtener aislamiento de cables eléctricos con alta resistencia a las llamas y baja resistencia dieléctrica. Los objetos producidos de espuma de fluoropolímero se pueden formar en balsas resistentes químicamente y resistentes a la radiación. Los objetos formados de espuma de fluoropolímero se pueden ensamblar con otros materiales mediante unión con adhesivos tales como adhesivos sensibles a presión o adhesivos a base de disolvente, por ejemplo, una disolución de 5% Kynar® 721, un homopolímero de PVDF en forma de polvo de Atofina, que tiene un MVI (índice de volumen de fusión) de 10 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C/5 kg) disuelto en DMA (dimetilacetamida), o usando técnicas de laminación por calor.

**Ejemplos**

Se usaron los siguientes fluoropolímeros:

|   |
|---|
| <p>Kynar® 460<br/>Homopolímero de PVDF, de acuerdo con ASTM D 3222 (clasificación de polímeros de PVDF) es un homopolímero de tipo 1, clase 1.<br/>Punto de fusión: 156 - 162 °C<br/>MFI (230°C, 21,6 kg) 10 g/10 min (valor nominal)</p> |
| <p>Kynarflex® 2500-20<br/>Copolímero de PVDF-HFP<br/>Punto de fusión: 117°C<br/>MFI (230°C, 3,8 kg) 8 g/10 min (valor nominal)</p>  |
| <p>Kynarflex® 2500-25<br/>Copolímero de PVDF-HFP, aditivo anti-humo<br/>Punto de fusión: 117°C<br/>MFI (230°C, 3,8 kg) 8 g/10 min (valor nominal)</p>   |
| <p>Kynarflex® 2800-00<br/>Copolímero de PVDF-HFP<br/>Punto de fusión: 142°C<br/>MFI (230°C, 12,5 kg) 6 g/10 min (valor nominal)</p>   |
| <p>Kynarflex® 2850-00<br/>Copolímero de PVDF-HFP<br/>Punto de fusión: 158°C<br/>MFI (230°C, 12,5 kg) 5 g/10 min (valor nominal)</p>   |
| <p>Kynarflex® 3120-50<br/>Copolímero de PVDF-HFP, tipo heterogéneo<br/>Punto de fusión: 166°C<br/>MFI (230°C, 12,5 kg) 4 g/10 min (valor nominal)</p>   |

10

**Ejemplo 1**

15 Un trozo de Kynarflex 2850-00 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 50kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente a presión en el que se introdujo nitrógeno a una presión de 670 bar. La temperatura se elevó hasta 210°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó con nitrógeno. La presión luego se redujo y el recipiente de presión se enfrió. Una vez enfriado, se liberó la presión residual hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 210°C bajo una presión de 17 bar de nitrógeno. La presión luego se liberó hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 88 kg/m<sup>3</sup>.

**Ejemplo 2**

20 Se irradió un trozo de Kynar 460 por haz de electrones hasta una dosis de 50 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente a presión en el que se introdujo nitrógeno a una presión de 670bar. La temperatura se elevó a 185°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó con nitrógeno. La presión luego se redujo y el recipiente de presión se enfrió. Una vez enfriado, se liberó la presión residual hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 185°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión  
25 luego se liberó hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 94 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 3

5 Un trozo de Kynarflex 2800-00 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 50 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente de presión en el que se introdujo nitrógeno a una presión de 670bar. La temperatura se elevó hasta 185°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó parcialmente con nitrógeno. La presión se redujo y el recipiente de presión se enfrió. Una vez enfriado, se liberó la presión residual hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 185°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión luego se liberó a ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 81 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 4

10 Un trozo de Kynarflex 2850-00 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 50 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente de presión al que se le introdujo nitrógeno a una presión de 670bar. La temperatura se elevó a 185°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó parcialmente con nitrógeno. La presión luego se redujo y el recipiente de presión se enfrió. Una vez enfriado, la presión residual se liberó hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 185°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión se liberó luego hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 123 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 5

20 Un trozo de Kynarflex 3120-50 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 50 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente de presión al que se le introdujo nitrógeno a una presión de 670bar. La temperatura se elevó hasta 210°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó parcialmente con nitrógeno. La presión luego se redujo y el recipiente de presión se enfrió. Una vez enfriado, la presión residual se liberó hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 185°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión se liberó luego hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 110 kg/m<sup>3</sup>.

25 Ejemplo 6

30 Un trozo de Kynarflex 2500-20 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 25 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente de presión al que se le introdujo nitrógeno a una presión de 300bar. La temperatura se elevó hasta 185°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó. La presión luego se redujo y el recipiente de presión se enfrió. Una vez enfriado, la presión residual se liberó hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 185°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión se liberó luego hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 64 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 7

35 Un trozo de Kynarflex 2500-20 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 25 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente de presión al que se le introdujo nitrógeno a una presión de 150bar. La temperatura se elevó hasta 185°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó. La presión luego se redujo y el recipiente de presión se enfrió. Una vez enfriado, la presión residual se liberó hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 185°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión se liberó hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 131 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 8

40 Un trozo de Kynarflex 2500-20 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 36 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente a presión al que se le introdujo nitrógeno a una presión de 670bar. La temperatura se elevó a 185°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó con nitrógeno. La presión luego se redujo y el recipiente a presión se enfrió. Una vez enfriado, la presión residual se liberó hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 155°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión luego se liberó hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda cerrada fina con una densidad de 30 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 7

50 Un trozo de Kynarflex 2500-25 se irradió por haz de electrones hasta una dosis de 36 kGy. El trozo se dispuso luego en un recipiente a presión al que se le introdujo nitrógeno a una presión de 670bar. La temperatura se elevó hasta 185°C y la presión se mantuvo hasta que el trozo se saturó con nitrógeno. La presión luego se redujo y el recipiente a presión se enfrió. Una vez enfriado, la presión residual se liberó hasta atmosférica. El trozo parcialmente expandido se dispuso en un segundo recipiente y se recalentó hasta 155°C bajo una presión de 17bar de nitrógeno. La presión luego se liberó hasta ambiente antes de enfriar para dar una espuma de celda fina con una densidad de 30 kg/m<sup>3</sup>.

Algunas de las propiedades de estos Ejemplos se exponen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo núm. | Resina              | Densidad de la espuma | Esfuerzo de compresión @ 50% compresión | Resistencia a la tracción | Alargamiento |
|--------------|---------------------|-----------------------|---|---------------------------|--------------|
|              |                     |                       | ISO 7214                                | ISO 179                   |              |
|              |                     | kg/m <sup>3</sup>     | kPa                                     | kPa                       | %            |
| 1            | Kynar Flex® 2850-00 | 88                    | -                                       | -                         | -            |
| 2            | Kynar® 460          | 94                    | 635                                     | 1865                      | 30           |
| 3            | Kynar Flex® 2800-00 | 81                    | 340                                     | 1390                      | 55           |
| 4            | Kynar Flex® 2850-00 | 123                   | 890                                     | 2660                      | 30           |
| 5            | Kynar Flex® 3120-50 | 110                   | 540                                     | 1720                      | 120          |
| 6            | Kynar Flex® 2500-20 | 64                    | 150                                     | 652                       | 238          |
| 7            | Kynar Flex® 2500-20 | 131                   | 300                                     | 1170                      | 290          |
| 8            | Kynar Flex® 2500-20 | 30                    | 111                                     | 400                       | 151          |
| 9            | Kynar Flex® 2500-25 | 30                    | 110                                     | 385                       | 220          |

5 La distribución del tamaño de la celda se determinó para los ejemplos núm. 5 y núm. 8, usando técnicas de microscopía óptica, y los resultados se compilan en la Tabla 2.

Tabla 2

| Ejemplo núm. | Tamaño de celda promedio (µm) | Tamaño de celda mínimo (µm) | Tamaño de celda máximo (µm) | Desviación estándar (µm) |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 5            | 221                           | 89                          | 345                         | 50                       |
| 8            | 134                           | 64                          | 255                         | 29                       |

10 Otras mediciones de las propiedades físicas en la espuma del ejemplo núm. 8 demuestran que tiene una resistencia al desgarre de 1015 N.m<sup>-1</sup> cuando se ensaya de conformidad con ISO 8067. Las propiedades elásticas de las espumas de fluoropolímero se pueden demostrar usando la prueba de endurecimiento por compresión como se define en ASTM D 3575. Las mediciones a 23°C con una compresión de 25% durante 22 horas producen 6% y 3% de endurecimiento a ½ h y 24 horas de recuperación, respectivamente. El mismo experimento a 50% compresión produce 11,5% y 7,5% de endurecimiento a ½ hora y 24 horas de recuperación.

15 La conductividad térmica del ejemplo núm. 8, determinada de conformidad con ISO 8301 a 0°C, 40°C y 80°C, es 0,033, 0,038 y 0,046 W m<sup>-1</sup> k<sup>-1</sup>, respectivamente.

La Tabla 3 expone las propiedades de llama y humo de la espuma del ejemplo núm. 8.

Tabla 3

| Propiedad                   | Especificación                      | Resultado de la prueba |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Liberación de calor Release | FAR/JAR 25.853(d)/(c) Ap F Pt IV(g) | Aprobado en 3 y 13 mm  |
| Densidad del humo           | FAR/JAR 25.853(d)/(c) Ap F Pt V(b)  | Aprobado en 3 y 13 mm  |
| Densidad del humo           | ABD0031 párr.7.3.2                  | Aprobado en 3 y 13 mm  |
| Emisión de gas tóxico       | ABD0031 párr.7.4                    | Aprobado en 3 y 13 mm  |
| Quemador Bunsen vertical    | FAR/JAR 25.853(a) Ap F Pt I         | Aprobado en 5 y 30 mm  |
| Panel radiante              | FAR/JAR 25.856 Ap F Pt VI           | Aprobado en 5 y 30 mm  |

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para elaborar una espuma de fluoropolímero de celda cerrada que comprende las etapas de:
  - (a) someter una resina de fluoropolímero a por lo menos un gas inerte a una presión superior a atmosférica con el fin de impulsar gas hacia la resina,
    - (a1) elevar la temperatura de la resina hasta o encima de su punto de ablandamiento, en donde las etapas (a) y (a1) pueden tener lugar simultáneamente o en donde la etapa (a1) tiene lugar antes de la etapa (a), y
    - (b) reducir la presión a la vez que se mantiene la temperatura en o encima del punto de ablandamiento de la resina, con el fin de expandir la resina para dar como resultado una espuma de fluoropolímero de celda cerrada,
- en donde la resina se reticula antes de la expansión irradiándola con una radiación de haz de electrones o una radiación gamma, en donde la dosis de radiación oscila entre 5 y 200 kGy
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde antes de la etapa (b) se llevan a cabo las siguientes etapas:
  - (a2) la presión se reduce hasta una presión superior a la presión atmosférica pero inferior a la presión de la etapa (a) y la resina se enfría hasta debajo de su punto de ablandamiento para producir una resina de fluoropolímero parcialmente expandida,
  - (a3) la resina de fluoropolímero parcialmente expandida se calienta hasta una temperatura por encima de su punto de ablandamiento bajo una presión de gas inerte o aire.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2 en donde la etapa (a) tiene lugar con la resina en un primer recipiente y en donde, antes de llevar a cabo la etapa (a3), la resina parcialmente expandida se transfiere a un segundo recipiente.
4. Un procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en donde la temperatura de la resina parcialmente expandida resultante de la etapa (a2) se reduce para demorar la pérdida del gas de la resina.
5. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, que es un procedimiento en lotes en lugar de ser un procedimiento continuo.
6. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la resina de fluoropolímero está libre de nucleantes.
7. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la resina de fluoropolímero se extruye, antes de la etapa (a), en la forma de una lámina.
8. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde la resina de fluoropolímero es un homopolímero de PVDF.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el fluoropolímero es un copolímero de PVDF y la proporción de VDF es por lo menos 60% en peso.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde la resina de fluoropolímero es un copolímero de PVDF y la proporción de VDF es por lo menos 85% en peso.
11. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde en la etapa (a) la temperatura oscila entre 15 y 135°C por encima del punto de fusión.
12. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde en la etapa (a) la presión oscila entre 2 y 100MPa (20 a 1000 bar).
13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en donde en la etapa (a) la presión oscila entre 2 y 80MPa (20 a 800 bar).
14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, en donde en la etapa (a3) la presión oscila entre 0,5 y 20MPa (5 a 200 bar).
15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en donde dicha presión oscila entre 0,5 y 4MPa (5 a 40 bar).
16. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde en la etapa (b) la temperatura oscila entre 15 y 135°C por encima del punto de fusión.

17. Una espuma de fluoropolímero de celda cerrada reticulada obtenible mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
18. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en un dispositivo de flotación.
- 5 19. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en cualquier forma deseada en aislamiento térmico o acústico.
20. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en una estructura compleja por laminación, unión con adhesivo, costura y técnicas de sujeción permanente o temporal.
21. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 20, en donde la estructura comprende una lámina, una película, una espuma, un textil, un refuerzo o cualquiera de sus combinaciones.
- 10 22. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en cualquier forma deseada en aislamiento eléctrico.
23. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en un material de embalaje o en un envase.
- 15 24. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en un panel de una sala estéril, un sello, aislamiento, o en equipos.
25. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en una obturación o en un sello.
26. El uso de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 en una barrera ignífuga de auto-extinción.
- 20 27. La transformación de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 17 por soldadura, encolado, corte, fresado, perforación, estampado, laminación o termoformado en cualquier forma deseada.
28. La transformación de una espuma de fluoropolímero según la reivindicación 27 en una lámina continua o semi-continua, un cilindro o una cinta de cualquier espesor deseado.