(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 007 635**

(51) Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)
C08F 283/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2021 PCT/US2021/050585**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2022 WO22060928**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2021 E 21790711 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2024 EP 4214254**

(54) Título: **Espumas fabricadas usando polietileno funcionalizado con silicona y métodos para fabricar las mismas**

(30) Prioridad:

16.09.2020 US 202063079113 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.03.2025

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.00%)
2211 H.H. Dow Way
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

CHAUDHARY, BHARAT I.;
YANG, JIAN;
KRASOVSKIY, ARKADY L.;
HEITSCH, ANDREW y
DORVEL, BRIAN

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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 fabricadas usando polietileno funcionalizado con silicona y métodos para fabricar las mismas

Campo técnico

Las realizaciones de la presente descripción se refieren generalmente a espumas de polímero de etileno y, más particularmente, a espumas fabricadas usando polietilenos funcionalizados con silicona.

Antecedentes

Las espumas de polietileno convencionales que tienen densidades inferiores a 0,200 g/cm^3, denominadas "espumas de baja densidad", se pueden fabricar mediante una variedad de procesos y usando una variedad de polímeros. Sin embargo, los procesos para fabricar tales espumas pueden presentar bajas eficiencias de soplado. Además, tales espumas se limitan normalmente a una estructura de celdas cerradas, especialmente cuando se fabrican mediante un proceso de extrusión.

Por consiguiente, existe la necesidad de espumas de polímero de etileno alternativas.

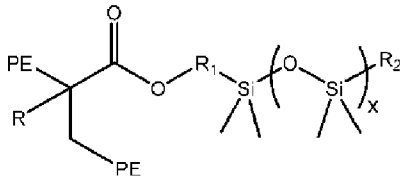
Resumen

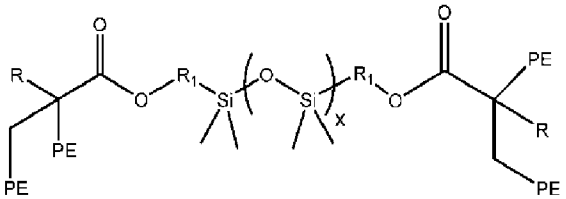
La presente descripción satisface estas necesidades al proporcionar espumas extruidas formadas a partir de composiciones que comprenden un polietileno funcionalizado con silicona que comprende un polidimetilsiloxano funcionalizado unido a polietileno y un agente de expansión físico. En realizaciones, la espuma tiene una densidad inferior o igual a 0,200 g/cc, medida según la norma ASTM D1622-88 a 25 °C. Dichas espumas pueden tener estructuras de celdas abiertas o cerradas y, en algunos casos, muestran una eficiencia de agente de expansión mejorada (es decir, menor densidad) que las espumas sin polietileno funcionalizado con silicona que usan la misma cantidad de agente de expansión.

Según una primera realización de la presente descripción, se forma una espuma extruida a partir de una composición que comprende: desde el 1 hasta el 99 % en peso de un polietileno funcionalizado con silicona que comprende un producto de reacción de la polimerización de etileno y polidimetilsiloxano funcionalizado con éster (met)acrílico; y un agente de expansión físico; en donde la espuma tiene una densidad inferior o igual a 0,200 g/cm3, medida según la norma ASTM D1622-88 a 25 °C.

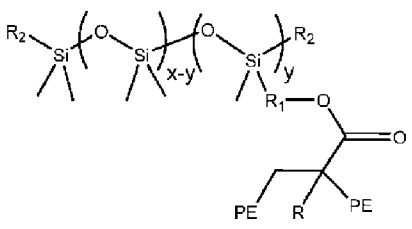
Según una segunda realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de la realización anterior, en la que el polietileno funcionalizado con silicona tiene un índice de polidispersidad (PDI) de desde 3 hasta 14.

Según una tercera realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el polietileno funcionalizado con silicona comprende una o más de las siguientes estructuras:





y



donde R es metilo o hidrógeno, R1 es un grupo puente que conecta el grupo funcional ((met)acrilato) con el siloxano, R2 es un grupo terminal seleccionado del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, arilo, alquenilo, H y OH, x es un número entero desde 10 hasta 1000, e y es un número entero desde 1 hasta 20.

Según una cuarta realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la composición comprende además más del 0 al 99 % en peso de polímero olefínico.

Según una sexta realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el polímero olefínico comprende LDPE.

Según una séptima realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la composición comprende además más del 0 al 2 % en peso de modificador de permeabilidad.

Según una octava realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el modificador de permeabilidad comprende una amida o un éster de un ácido graso C10 a C24.

Según una novena realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el agente de expansión físico comprende isobutano, dióxido de carbono, n-butano, isómeros de pentano, hidrocarburos o mezclas de los mismos.

Según una décima realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que el agente de expansión físico está presente en una cantidad del 5 al 20 % en peso.

Según una undécima realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en la que la espuma es de celda abierta.

Según una duodécima realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la espuma tiene una densidad de 0,090 a 0,200 g/cm^3.

Según una decimotercera realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones primera a décima, en donde la espuma es de celdas cerradas.

Según una decimocuarta realización, una forma extruida comprende la espuma extruida de cualquiera de las realizaciones primera a décima o decimotercera, en donde la espuma tiene una densidad de 0,015 a 0,200 g/cm^3.

Estas y otras realizaciones se describen con más detalle en la siguiente descripción detallada.

Descripción detallada

Ahora se describirán realizaciones específicas de la presente solicitud. Sin embargo, esta descripción puede implementarse de formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en esta descripción. Más bien, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance del contenido a los expertos en la técnica.

Definiciones

Cualquier referencia a la tabla periódica de los elementos se refiere a la tabla periódica de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Los intervalos numéricos descritos en la presente memoria incluyen todos los valores desde, e incluyendo, el valor inferior y el valor superior. Para los intervalos que contienen valores explícitos (por ejemplo, de 1 o 2, o de 3 a 5, o 6, o 7), se incluye cualquier subintervalo entre cualesquiera dos valores explícitos (por ejemplo, el intervalo 1-7 anterior incluye los subintervalos de 1 a 2; desde 2 hasta 6, desde 5 hasta 7; de 3 a 7; de 5 a 6; etc.).

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de la presente descripción.

El término "composición" se refiere a una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Las expresiones "que comprende/n", "que incluye/n", "que tiene/n" y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Por el contrario, la expresión "que consiste/n esencialmente en" excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste/n en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o

enumerado. El término "o", salvo que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación. El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa.

Como se usa en la presente memoria, un "grupo funcional colgante" se refiere a un grupo funcional en una cadena principal polimérica en una ubicación distinta de un extremo terminal.

El término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo o de distinto tipo, que en forma polimerizada proporcionan las "unidades" múltiples y/o repetitivas que constituyen un polímero. El término genérico polímero abarca así el término "homopolímero", típicamente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, así como "copolímero", que se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes. Cabe señalar que, aunque frecuentemente se hace referencia a un polímero como "preparado a partir de" uno o más monómeros especificados, "basado en" un monómero o tipo de monómero especificado, "que contiene" un contenido de monómero especificado o similar, en este contexto, el término "monómero" se entiende que se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado.

Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan en la presente memoria, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una combinación puede ser o no miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una combinación puede estar o no separada en fases. La mezcla se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas de mezcla fundida o composición) o nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "grupo alqueno terminal", como se usa en la presente memoria, se refiere a un enlace doble entre dos átomos de carbono en una cadena polimérica, en donde uno de los carbonos en el enlace doble es el grupo =CH2. Los dobles enlaces terminales están situados en los extremos terminales de las cadenas poliméricas y/o en los extremos ramificados de las cadenas poliméricas. El término "grupo alqueno interno", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un doble enlace carbono-carbono 1,2-disustituido, los átomos de carbono están en una configuración trans (no en una configuración cis). Los grupos alqueno terminales y los grupos alqueno internos se miden mediante espectroscopía infrarroja ("IR").

Un "polímero basado en olefina" o "poliolefina" o "polímero olefínico", como se usa en la presente memoria, es un polímero que contiene más del 50 % en peso de monómero de olefina polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. Los ejemplos no limitativos de polímero basado en olefina incluyen polímero basado en etileno y polímero basado en propileno.

"Polietileno" o "polímero de etileno" o "polímero a base de etileno" significará polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades que se han derivado de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno de baja densidad lineal (LLDPE); polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE).

El término "LDPE" también puede denominarse "polímero de etileno a alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define como que significa que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en reactores de autoclave o tubulares a presiones superiores a 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente US-4.599.392). Las resinas de LDPE tienen típicamente una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,935 g/cm.

Tal como se usa en la presente memoria, el término "siloxano" incluye polisiloxanos y siloxanos de peso molecular inferior. En realizaciones, el siloxano es polidimetilsiloxano (PDMS) con diversos grupos terminales que se describen a continuación.

Tal como se usa en la presente memoria, la "densidad celular" se refiere al número de celdas de espuma en una unidad de volumen de la composición de espuma.

El término "espuma de celdas cerradas", tal como se usa en la presente memoria, es una espuma en la que las celdas de espuma están separadas por paredes de membrana de material polimérico que no tienen aberturas. Un volumen de celda cerrada no está tan fácilmente en comunicación fluida con su atmósfera externa como una espuma de celda abierta. El término "espuma de celda abierta", tal como se usa en la presente memoria, es aquel en el que (i) no hay paredes de membrana de material polimérico que separen las celdas de espuma o (ii) hay aberturas en las paredes de membrana de material polimérico. Un volumen de celda abierta está en comunicación fluida con su atmósfera externa.

Los términos "espuma" y "composición de espuma", tal como se usan en la presente memoria, se refieren a una estructura construida a partir de un polímero y que comprende una pluralidad de canales que se extienden desde la superficie de la estructura hasta la estructura y a través de ella. Los canales están libres de dirección con respecto a la extensión longitudinal de la estructura. Los canales comprenden una pluralidad de celdas de espuma que están en comunicación fluida con la atmósfera externa. El término "celda de espuma" o "celda", tal como se usa en la presente

memoria, es un espacio discreto dentro de la composición de espuma. La celda de espuma está separada, o definida de otro modo, por paredes de membrana que comprenden el polímero de la composición de espuma.

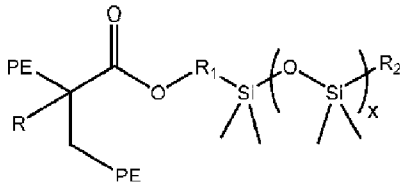
El término "temperatura de formación de espuma" se refiere a la temperatura final establecida en una sección de enfriamiento de una extrusora de espuma u otro intercambiador de calor adecuado, la sección de enfriamiento u otro intercambiador de calor adecuado ubicado directamente corriente arriba de la matriz de salida. Por ejemplo, la temperatura de formación de espuma puede ser la temperatura establecida de la última zona de una extrusora usada para enfriar la composición espumable. La temperatura establecida puede o no ser diferente de la temperatura de fusión del producto extruido (composición espumable) que se mide en la matriz de salida.

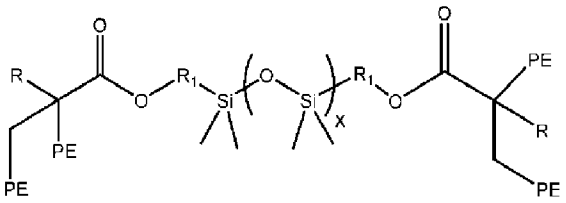
Polietilenos funcionalizados con silicona

Diversas realizaciones incluyen espumas preparadas a partir de una composición que comprende uno o más polietilenos funcionalizados con silicona y un agente de expansión físico. El polietileno funcionalizado con silicona incluye un copolímero de etileno y polidimetilsiloxano funcionalizado con éster (met)acrílico (f-PDMS). En algunas de estas realizaciones en las que el polietileno es un polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno funcionalizado con silicona puede denominarse en la presente memoria "LDPE-co-PDMS". En realizaciones, los copolímeros se forman mediante polimerización por radicales libres a alta presión haciendo reaccionar monómero de etileno y f-PDM, o haciendo reaccionar monómero de etileno y una mezcla de polisiloxanos funcionalizados. En realizaciones, el PDMS se une al polímero de etileno a alta presión mediante varios enlaces covalentes que resultan de la reacción del grupo funcional inicial del PDMS funcionalizado con una cadena de propagación creciente del polímero de etileno seguida de una reacción adicional con monómeros de etileno y también incluye un puente entre el grupo funcional que se polimeriza y el siloxano. Los métodos para preparar los LDPE-co-PDM se describen en la presente memoria.

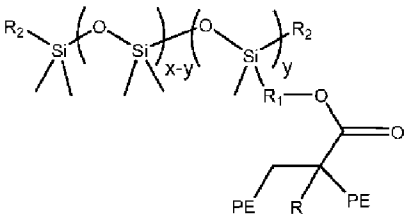
En realizaciones, el LDPE-co-PDMS puede incluir desde el 0,1 % en peso hasta el 50 % en peso de PDMS, tal como desde el 0,1 % en peso hasta el 20 % en peso, desde el 0,1 % en peso hasta el 15 % en peso, desde el 0,5 % en peso hasta el 15 % en peso, desde el 3 % en peso hasta el 15 % en peso o desde el 5,0 % en peso hasta el 15 % en peso, basándose en el peso total de la composición de LDPE-co-PDMS que también incluye el LDPE formado durante la copolimerización pero no está conectado covalentemente a PDMS.

En diversas realizaciones, el copolímero de etileno y F-PDM comprende LDPE-co-PDM que tienen una o más de las siguientes estructuras, pero no se limitan a:





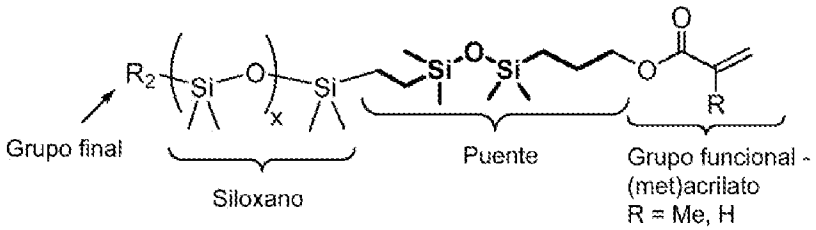
y



donde R es metilo o hidrógeno, R^1 es un grupo puente que conecta el grupo funcional ((met)acrilato) con siloxano, R^2 es un grupo terminal seleccionado del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, arilo, alquenilo, H y OH, x es un número entero desde 10 hasta 1000, e y es un número entero desde 1 hasta 20. Los grupos R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes.

En realizaciones, el grupo puente del LDPE-co-PDMS se selecciona de un grupo de unión de alquileno C_2-C_{20} sustituido o no sustituido en el que uno o más átomos de carbono pueden sustituirse con oxígeno y/o silicio, un grupo arilo sustituido o

no sustituido y derivados y combinaciones de los mismos. En realizaciones, el grupo funcional unido al grupo puente se une al polímero de etileno a alta presión mediante polimerización con monómero de etileno. El grupo funcional es un grupo éster de (met)acrilato. En otras realizaciones, el grupo puente es el grupo que se representa a continuación:



En las fórmulas estructurales anteriores, la rama polimérica a base de etileno se representa como un polietileno (PE), pero se contempla que, en algunas realizaciones, la rama polimérica a base de etileno pueda ser un homopolímero (por ejemplo, LDPE) o un copolímero, tal como un copolímero de éster (met)acrílico de etileno, o un copolímero de etileno (met)acrílico, o un copolímero de etileno-viniltrimetoxisilano o copolímero de etileno-acetato de vinilo.

El polímero comprende una unidad de polisiloxano que, En realizaciones, se deriva de polidimetilsiloxano funcionalizado (por ejemplo, f-PDMS). En realizaciones, el polisiloxano funcionalizado es un polimetildisiloxano funcionalizado con éster de (met)acrilato (f-PDMS), donde la función de (met)acrilato se une al PDMS a través de un puente.

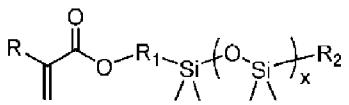
Polisiloxano funcionalizado

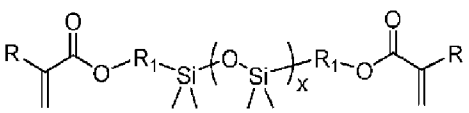
El polisiloxano puede ser cualquiera de una clase diversa de polímeros fabricados como fluidos, resinas o elastómeros. Los polisiloxanos son compuestos parcialmente orgánicos, pero, a diferencia de la mayoría de los polímeros, tienen una cadena principal que no contiene carbono, compuesta en lugar de átomos alternos de silicio y oxígeno, como se muestra arriba. Aunque en las fórmulas estructurales mostradas anteriormente, cada silicio se ilustra como unido a un grupo metilo y/o R, se contempla que cada una de esas posiciones pueda ser individualmente un alquilo, vinilo, fenilo, hidrógeno, hidroxilo, acetoxilo, enoxilo, oxima, metoxilo, etoxilo, alcoxilo, dimetilamino, aminopropilo, hidroxipropilo, mercaptopropilo, cloropropilo, acrilo loxipropilo, metacriloxipropilo, epoxipropoxipropilo o epoxiciclohexiletilo. En realizaciones, cada posición es metilo.

En algunas realizaciones, x es lo suficientemente grande como para que el polisiloxano tenga una viscosidad de 100 o más, 200 o más, o 500 o más, centistokes (CST). En realizaciones, x no es mayor de lo que produciría un polisiloxano con una viscosidad no superior a 2,5 millones de CST. Sin embargo, se contempla que el límite superior de la viscosidad sea inferior a 2,5 millones de CST, por ejemplo, 1 millón o 600.000 CST. Conversión de centistoke (CST): 1 CST = 0,001 Pa·s.

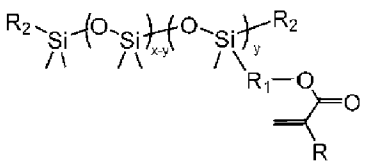
Los polisiloxanos adecuados para su uso en diversas realizaciones incluyen los descritos en la patente estadounidense número 6.239.244. Los polisiloxanos están disponibles comercialmente en varios fabricantes diferentes que incluyen, pero no se limitan a, Dow, Momentive, Wacker, Shin-Etsu y Evonik.

El polisiloxano es un polidimetilsiloxano (PDMS) que incluye uno o más grupos funcionales y, por lo tanto, se denomina PDMS funcionalizado o f-PDMS. El f-PDMS es un PDMS funcionalizado con éster de (met) acrilato, en el que el grupo éster de (met)acrilato está unido al PDMS a través de un grupo puente. El PDMS puede ser monofuncional o difuncional o polifuncional, y los grupos funcionales pueden estar unidos en una ubicación terminal o colgante en el siloxano. Por consiguiente, En realizaciones, el f-PDMS comprende la fórmula estructural de una de las siguientes fórmulas o combinaciones de las mismas:





o



donde R es metilo o hidrógeno, R^1 es un grupo puente, R^2 es un grupo terminal seleccionado de alquilo, arilo, alquenilo, H u OH, x es un número entero desde 10 hasta 1000, e y es un número entero desde 1 hasta 20.

Proceso - Polisiloxano funcionalizado

En diversas realizaciones, cada uno de los grupos puente en f-PDMS se determina mediante el método en el que la cadena principal del siloxano está unida a la funcionalidad de (met)acrilato. En realizaciones, la cadena principal del siloxano se une a la funcionalidad de (met)acrilato mediante la hidrosililación directa con un (met)acrilato de alquenilo, la hidrosililación del PDMS de mono o polivinilo usando un convertidor de (met)acrilato funcional SiH, o el equilibramiento/condensación con un alcoxisilano funcional de (met)acrilato. Se contemplan y pueden usarse otros métodos para unir la cadena principal del siloxano y la funcionalidad de (met)acrilato, dependiendo de la realización particular.

Procedimiento - Copolímeros de etileno y polisiloxano funcionalizado

En diversas realizaciones, el LDPE-co-PDMS se forma en presencia de etileno. En realizaciones, el LDPE-co-PDMS se produce mediante un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procesos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo de proceso, se utiliza un reactor de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave incluye varios puntos de inyección para alimentaciones del iniciador o monómero, o ambos. En el segundo tipo de proceso, se utiliza un tubo con camisa como reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas incluyen, pero no se limitan a, de 100 a 3000 metros (m), o de 1000 a 2000 m. El comienzo de una zona de reacción, para cualquiera de los tipos de reactor, se define típicamente por la inyección lateral de iniciador de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), comonómero(s), o combinaciones de los mismos. Un proceso de alta presión se puede llevar a cabo en reactores de autoclave o reactores tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores de autoclave y reactores tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

En diversas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena (CTA) pueden usarse para controlar las propiedades del polímero, que incluyen, pero no se limitan a, el peso molecular del polímero resultante y el índice de fusión. La transferencia de cadena implica la terminación de las cadenas de polímero en crecimiento, limitando así el peso molecular final del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son típicamente donantes de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena de polímero en crecimiento y pararán la reacción de polimerización de la cadena. Para la polimerización por radicales libres a alta presión, los CTA pueden ser de muchos tipos diferentes, como hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, aldehídos, cetonas o alcoholes. Los ejemplos no limitativos de CTA incluyen propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metiletilcetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, productos disponibles con el nombre comercial ISOPAR™ (disponibles de ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol. En realizaciones, la cantidad de CTA usada en el proceso es de desde el 0,01 % en peso hasta el 10 % en peso de la mezcla de reacción total.

En realizaciones, el iniciador de radicales libres puede incluir un CTA como disolvente o como una mezcla para la inyección simultánea de etileno. Por ejemplo, un CTA puede mezclarse con etileno, presurizarse y luego inyectarse en el reactor.

En diversas realizaciones, se usan uno o más iniciadores de radicales libres para producir los LDPE-co-PDMS. Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente para producir polímeros a base de etileno, tales como el LDPE, son el oxígeno y los peróxidos. Los ejemplos no limitativos de iniciadores de radicales libres incluyen peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo (TPA), peroxioctoato de t-butilo (TPO), peroxi-2-hexanoato de t-butilo y combinaciones de los mismos. Se contemplan otros iniciadores conocidos y usados en la técnica. En realizaciones, el iniciador se incluye en cantidades convencionales, tales como desde el 0,005 % en peso hasta el 0,2 % en peso basado en el peso de los monómeros polimerizables. En realizaciones, el iniciador se inyecta antes de la zona de reacción o dentro de la zona de reacción donde se va a inducir la polimerización por radicales libres. La terminación de la actividad del catalizador se puede lograr mediante una combinación de altas temperaturas del reactor para la parte de polimerización por radicales libres de la reacción, o introduciendo un iniciador en el reactor disuelto en una mezcla de un disolvente polar tal como propanol, agua o disolventes iniciadores convencionales, tales como alcanos ramificados o no ramificados. En algunos casos, el iniciador de radicales libres inicia la formación de cadenas de polietileno, seguida de un ataque de esta cadena de propagación contra el grupo funcional de los f-PDM (por ejemplo, el grupo éster de (met)acrilato), seguido de una reacción adicional del radical α-carbonilo recién formado con monómeros de etileno, lo que permite que el etileno (en forma monomérica o polimérica) se una al éster de (met)acrilato.

En realizaciones, se puede incluir al menos un disolvente de hidrocarburo en el sistema iniciador de radicales libres. El disolvente de hidrocarburo puede ser, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo C_5 a C_{30}. Los disolventes hidrocarbonados ejemplares incluyen, a modo de ejemplo y no de limitación, disolventes minerales, disolventes parafínicos normales, disolventes isoparafínicos, disolventes cíclicos y similares. En realizaciones, los disolventes hidrocarbonados se seleccionan del grupo que consiste en n-octano, isooctano (2,2,4-trimetilpentano), n-dodecano, isododecano (2,2,4,6,6,-pentametilheptano) y otros disolventes isoparafínicos. Ejemplos de disolventes hidrocarbonados tales como disolventes isoparafínicos, por ejemplo, están disponibles comercialmente con las marcas comerciales ISPAR C, ISOPAR E, E ISOPAR H de ExxonMobil Chemical Co. En realizaciones, el disolvente hidrocarbonado comprende menos del 99 % en peso del sistema iniciador de radicales libres.

Las realizaciones pueden incluir además un codisolvente polar, tal como un codisolvente de alcohol (por ejemplo, un alcohol C_1 a C_{30}), un aldehído, una cetona o un éster. La funcionalidad alcohólica del codisolvente alcohólico puede ser monofuncional o multifuncional. Los codisolventes alcohólicos adecuados pueden incluir, a modo de ejemplo y no de limitación, isopropanol (2-propanol), alcohol alílico, 1-pentanol, metanol, etanol, propanol, 1-butanol, 1,4-butanodiol, combinaciones de los mismos o mezclas de los mismos. En realizaciones, el codisolvente polar puede incluirse en una cantidad inferior al 40 % en peso del sistema iniciador de radicales libres.

Otros aditivos, tales como coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, estabilizantes, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, rellenos, agentes deslizantes, retardantes de fuego, lubricantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes. En realizaciones, uno o más de los aditivos se incluyen en una cantidad inferior al 50 % en peso del peso combinado de los aditivos, basado en el peso del polímero.

En realizaciones, el proceso incluye un ciclo de reciclaje del proceso para mejorar aún más la eficiencia de conversión. En tales realizaciones, el área o zona de reacción posterior se mantiene a una temperatura que es inferior a aquella a la que el polímero a base de etileno se separaría en fases del polisiloxano. En realizaciones, el circuito de reciclaje puede tratarse para neutralizar los residuos o subproductos del ciclo de reacción anterior, ya que dichos residuos o subproductos pueden inhibir la polimerización del polisiloxano o del polímero a base de etileno.

El etileno, el f-PDMS, el iniciador y el CTA se añaden cada uno al reactor en una o más ubicaciones para lograr las razones deseadas de componentes en las alimentaciones a y/o en las zonas de reacción del reactor. Como apreciarán los expertos en la técnica, la elección del punto de alimentación para cada componente en el reactor y/o una zona de reacción depende de varios factores, que incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad y/o condensación de los componentes en el etileno presurizado y/o las incrustaciones que pueden producirse en el precalentador usado para calentar el contenido del reactor antes de la inyección del iniciador.

El etileno usado para la producción del LDPE-co-PDMS puede ser etileno purificado obtenido eliminando los componentes polares de una corriente de reciclado en bucle o una configuración del sistema de reacción en la que sólo se usa etileno fresco para fabricar el polímero LDPE-co-PDMS.

En realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en un reactor de tanque con agitación continua usando propileno como agente de transferencia de cadena. El etileno y el propileno se alimentan a la parte superior del reactor a lo largo del eje del agitador. En realizaciones, el peroxiacetato de terc-butilo (TPA) y el peroxioctoato de terc-butilo (TPO) se usan como iniciadores inyectados en el lateral del reactor. En realizaciones, el f-PDMS se inyecta por separado en el lateral del reactor.

En algunas realizaciones, la temperatura máxima en cada zona de reacción es de desde 150 °C hasta 360 °C, desde 170 °C hasta 350 °C, o desde 200 °C hasta 325 °C. En realizaciones, la presión de polimerización a la entrada del reactor es de desde 100 MPa hasta 360 MPa, desde 150 MPa hasta 340 MPa, o desde 185 MPa hasta 320 MPa. Tras la polimerización, el contenido del reactor, incluidos los reactivos sin reaccionar y el polímero LDPE-co-PDMS, se emite desde una salida del reactor.

El polímero LDPE-co-PDMS se puede separar de cualquier reactivo restante según cualquier método conocido y usado en la técnica. En realizaciones, la atomización se usa para separar el polímero LDPE-co-PDMS de los reactantes restantes, y el polímero LDPE-co-PDMS se recoge en forma de polvo.

Aunque determinadas estructuras de LDPE-co-PDMS particulares se ilustran en las figuras y estructuras presentadas en la presente memoria, se contempla que otras estructuras sean posibles y estén contempladas. Además, En realizaciones, el polímero LDPE-co-PDMS está presente en una mezcla que comprende una o más de las estructuras representadas en la presente memoria. Por ejemplo, en realizaciones, además de la unión del f-PDMS al LDPE mediante la copolimerización del doble enlace del grupo funcional con etileno, la reacción también puede producir una cierta cantidad de subproducto cuando el LDPE se une al PDMS a través del grupo metilo del PDMS mediante un mecanismo de transferencia de cadena. Además, debe apreciarse que el LDPE-co-PDM puede constituir solo una cantidad del producto de reacción, siendo una parte principal del producto de reacción el LDPE. En realizaciones, el LDPE-co-PDMS está presente en una mezcla que comprende al menos un polímero adicional. El polímero adicional puede ser, por ejemplo, un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), un polietileno de muy baja densidad (VLDPE), un polietileno de densidad media (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), un copolímero que incluye un éster de (met)acrilato, un copolímero que comprende ácido (met)acrílico, mono o diéster de ácido maleico, un copolímero que comprende acetato de vinilo, un copolímero que comprende trialcoxi vinilsilano, polietilenos injertados o derivados o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el LDPE-co-PDMS puede tener un índice de polidispersidad (PDI) de desde 3,0 hasta 50,0, tal como desde 3,0 hasta 45,0, desde 3,0 hasta 40,0, desde 3,0 hasta 35,0, desde 3,0 hasta 30,0, desde 3,0 hasta 20,0, desde 3,0 hasta 15,0, desde 3,0 hasta 10,0, desde 4,0 hasta 50,0, tal como desde 4,0 hasta 45,0, desde 4,0 hasta 40,0,

desde 4,0 hasta 35,0, desde 4,0 hasta 30,0, desde 4,0 hasta 20,0, desde 4,0 hasta 15,0, desde 4,0 hasta 10,0, desde 5,0 hasta 50,0, tal como desde 5,0 hasta 45,0, desde 5,0 hasta 40,0, desde 5,0 hasta 35,0, desde 5,0 hasta 30,0, desde 5,0 hasta 20,0, desde 5,0 hasta 15,0, desde 5,0 hasta 10,0, desde 7,0 hasta 50,0, tal como desde 7,0 hasta 45,0, desde 7,0 hasta 40,0, desde 7,0 hasta 35,0, desde 7,0 hasta 30,0, desde 7,0 hasta 20,0, desde 7,0 hasta 15,0, desde 7,0 hasta 10,0, desde 8,0 hasta 50,0, tal como desde 8,0 hasta 45,0, desde 8,0 hasta 40,0, desde 8,0 hasta 35,0, desde 8,0 hasta 30,0, desde 8,0 hasta 20,0, desde 8,0 hasta 14,0, o desde 8,0 hasta 10,0. En realizaciones, el LDPE-co-PDMS puede tener una PDI de desde 3,0 hasta 14,0, desde 5,0 hasta 14,0, o desde 7,0 hasta 14,0. En realizaciones, los LDPE-co-PDMS pueden tener un índice de fusión (I_2) de desde 0,15 hasta 500,00 g/10 min, tal como desde 0,15 hasta 100 g/10 min, desde 0,15 hasta 25,00 g/10 min, desde 0,15 hasta 10,00 g/10 min, desde 0,3 hasta 1,7, desde 0,3 hasta 2,0, desde 0,3 hasta 3,0, desde 0,3 hasta 10, desde 0,5 hasta 1,7, desde 0,5 hasta 2,0, desde 0,5 hasta 3,0, desde 0,5 hasta 10, desde 1,0 hasta 1,7, desde 1,0 hasta 2,0, desde 1,0 hasta 3,0, desde 1,0 hasta 10, desde 1,3 hasta 1,7, desde 1,3 hasta 2,0, desde 1,3 hasta 3,0, desde 1,3 hasta 10, desde 0,50 hasta 10,00 g/10 min, o desde 0,50 hasta 7,50 g/10 min. El PDI se determina mediante "GPC convencional" o "3D-GPC".

Agente de expansión físico

Tal como se describió anteriormente, además del polietileno funcionalizado con silicona, la composición a partir de la cual se forma la espuma incluye un agente de expansión físico.

El término "agente de expansión físico", tal como se usa en la presente memoria, es un compuesto o composición que (i) se disuelve en la composición polimérica en las condiciones de extrusión, en virtud de ser suficientemente soluble en la composición polimérica en esas condiciones y (ii) sale de la solución en las condiciones (temperatura, presión) encontradas durante la formación de una composición de espuma, a medida que la composición espumable sale de la matriz. El agente de expansión físico se añade a la composición polimérica en las condiciones de extrusión para formar una composición espumable. El término "composición espumable", tal como se usa en la presente memoria, es una mezcla de la composición polimérica y el agente de expansión físico en las condiciones de extrusión.

En realizaciones, el agente de expansión físico se añade a la composición polimérica en una ubicación corriente abajo de la entrada de la extrusora.

Tal como se describirá en la presente memoria, las condiciones de extrusión a una temperatura de desde 50 °C hasta 250 °C incluyen una presión lo suficientemente alta como para (i) evitar que el agente de expansión cree una expansión de la composición polimérica y/o la composición espumable dentro de la extrusora u otro equipo de procesamiento en estado fundido adecuado y (ii) permitir la dispersión homogénea del agente de expansión dentro de la composición de polímero. En realizaciones, las condiciones de extrusión incluyen una temperatura de desde 140 °C hasta 200 °C y una presión de desde 1,40 hasta 3,00 MPa, o una temperatura desde 150 °C hasta 190 °C y una presión desde 1,80 hasta 2,80 MPa, o una temperatura de desde 160 °C hasta 180 °C y una presión desde 2,20 hasta 2,60 MPa.

Los ejemplos no limitativos de agentes de expansión físicos adecuados incluyen hidrocarburos C_{1-6} tales como acetileno, propano, propeno, n-butano, buteno, butadieno, isobutano, isobutileno, ciclobutano, ciclopropano, etano, metano, eteno, isómeros de pentano, penteno, ciclopentano, penteno, pentadieno, hexano, ciclohexano, hexeno y hexadieno. organohalógenos C_{1-5}, alcoholes C_{1-6}, éteres C_{1-6}, ésteres C_{1-5}, aminas C_{1-5}, alcoholes, amoniaco, nitrógeno, dióxido de carbono, agua, neón, helio y combinaciones de los mismos. En realizaciones, el agente de expansión físico es uno o más de n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, dióxido de carbono, etanol y 1,1-difluoroetano (HFC-152a).

El agente de expansión físico (por ejemplo, isobutano) puede estar presente en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 30 % en peso, o desde el 2 hasta el 25 % en peso, o desde el 5 hasta el 20 % en peso, o desde el 8 hasta el 15 % en peso, basándose en el peso total de la composición espumable, dependiendo de la realización particular. En realizaciones, el LDPE-co-PDMS presenta una eficiencia de soplado mejorada, de modo que la cantidad de agente de expansión físico puede reducirse en comparación con una composición espumable similar sin el LDPE-co-PDMS (por ejemplo, una composición que incluye LDPE y el agente de expansión) en la composición espumable, para lograr una densidad de espuma determinada.

En una realización, se usa un agente de expansión químico y genera uno o más agentes de soplado físicos, mediante descomposición térmica en el proceso. Los agentes de soplado químicos incluyen (pero no se limitan a) azodicarbonamida, azodiisobutiro-nitrilo, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y bencenosulfonhidrazida, 4,4-oxibencenosulfonilsemicarbazida y p-toluenosulfonilsemicarbazida, trihidrazino triazina y mezclas tales como las del ácido cítrico y el bicarbonato de sodio. Ejemplos de agentes de soplado químicos son los diversos productos vendidos con el nombre comercial Safoam™ (productos de Reedy International; Reedy Chemical Foam).

Modificador de la permeabilidad

En realizaciones, la composición puede incluir además un modificador de la permeabilidad. El término "modificador de la permeabilidad", tal como se usa en la presente memoria, es un compuesto o composición que reduce la permeabilidad del agente de expansión en una poliolefina determinada, de tal modo que el agente de expansión penetra en una espuma hecha con esa poliolefina aproximadamente a la misma velocidad en la que se difunde el

aire. Esto puede resultar en una espuma dimensionalmente estable. Sin un modificador de la permeabilidad, un agente de expansión como el isobutano penetra en la espuma más rápido de lo que penetra el aire, lo que puede conducir a la inestabilidad dimensional de la espuma, especialmente a bajas densidades de espuma, lo que conduce a la contracción de la espuma y al deterioro de las propiedades de la espuma.

Los ejemplos no limitativos de modificadores de la permeabilidad que pueden usarse en diversas realizaciones incluyen amidas y ésteres de ácidos grasos C_{10} a C_{24}, como se describe en la patente estadounidense número 3.644.230 y la patente estadounidense número 4.214.054. Los ésteres también pueden reducir la estática durante y después de la fabricación de la espuma. En realizaciones, el modificador de permeabilidad incluye estearilestearamida, monoestearato de glicerol, monobehenato de glicerol y monoestearato de sorbitol. También son posibles y se contemplan combinaciones de cualquiera de estos modificadores de permeabilidad. Cuando se usan, dichos modificadores de permeabilidad se emplean normalmente en cantidades que oscilan entre más del 0 y el 10 % en peso, basándose en el peso total de la composición polimérica. Por ejemplo, el modificador de permeabilidad puede estar presente en una cantidad de desde el 0,01, el 0,1, el 0,2 o el 0,3, el 0,5 al 1,0, el 2,0 o el 5,0 % en peso basándose en el peso total de la composición polimérica. En realizaciones, el modificador de permeabilidad está presente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 5,0, o desde el 0,1 hasta el 2,0 o desde el 0,2 hasta el 2,0 % basándose en el peso total de la composición polimérica.

En realizaciones, el modificador de permeabilidad es un éster de ácido graso. El éster de ácido graso tiene un contenido de alfa-monoéster (o monoglicérido) que oscila entre el 30 y el 99 %, o entre el 40 y el 95 %, o entre el 50 y el 90 %. En realizaciones, el modificador de la permeabilidad es monoestearato de glicerol.

En realizaciones, el modificador de la permeabilidad (por ejemplo, monoestearato de glicerol) es un componente de una mezcla madre. En tales casos, el modificador de la permeabilidad (por ejemplo, monoestearato de glicerol) puede estar presente en la mezcla madre en una cantidad de desde 0,5, o 1, o 1,5, o 2 a 2,5, o 3,5, o 5, o 10, o 20, o 30, o 40, o 50 en peso, o 60 % en peso. Por ejemplo, el modificador de permeabilidad (por ejemplo, monoestearato de glicerol) puede estar presente en la mezcla madre en una cantidad desde el 0,5 hasta el 60 % en peso, o desde el 1 hasta el 50 % en peso, o desde el 2 hasta el 30 % en peso, o desde el 5 hasta el 20 % en peso.

Proceso de extrusión - Espuma

En diversas realizaciones, la composición se usa para producir una espuma extruida. La espuma extruida se puede producir según cualquier proceso de extrusión de espuma conocido y usado en la técnica. Por ejemplo, el LDPE-co-PDMS y el modificador de la permeabilidad (si se incluye) pueden calentarse y mezclarse simultáneamente en una o más extrusoras (por ejemplo, una extrusora de mezcla) a una temperatura de desde 140 °C hasta 250 °C, o desde 150 °C hasta 230 °C, o desde 160 °C hasta 220 °C, o desde 170 °C hasta 200 °C o desde 160 °C hasta 190 °C y una presión de desde 0,1 hasta 70, o desde 0,5 hasta 60, o desde 1 hasta 50, o desde 2 hasta 40, o desde 3 hasta 30, o desde 4 hasta 20, o desde 6 hasta 10 megapascales (MPa) para formar la composición polimérica en un estado fluido. La composición polimérica también se puede conocer como un producto extruido.

En realizaciones, se pueden añadir uno o más componentes adicionales al producto extruido junto con el LDPE-co-PDMS y el modificador de la permeabilidad, tales como un agente de nucleación celular, un polímero olefínico, agentes antiestáticos, pigmentos, cargas u otros aditivos conocidos y usados en la técnica.

Los agentes nucleantes celulares, cuando se añaden al producto extruido, facilitan la formación de una o más células espumosas y pueden conducir a tamaños de células más pequeños y a una densidad celular más alta. En realizaciones, el agente nucleante celular puede ser talco, carbonato de calcio o un agente espumante químico. Por ejemplo, el agente nucleante celular puede añadirse al producto extruido como un recubrimiento de talco en los gránulos de LDPE-co-PDMS. Cuando se incluye, el agente nucleante celular puede estar presente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 10,0 % en peso, basándose en el peso total de la composición espumable.

Los polímeros olefínicos, tales como el polietileno o el polipropileno, pueden incluirse junto con los LDPE-co-PDMS. Por ejemplo, en realizaciones, el LDPE-co-PDM puede ser un polímero en una mezcla de polímeros. En realizaciones, el LDPE-co-PDM y uno o más polímeros de polietileno, tales como el LDPE, pueden mezclarse y añadirse a la extrusora. Cuando está presente, el polímero olefínico puede estar presente en una cantidad de más del 0 al 99 % en peso, del 10 al 98 % en peso, del 20 al 96 % en peso, del 30 al 95 % en peso, del 35 al 94 % en peso o del 40 al 93 % en peso, basándose en el peso total de la composición espumable.

Por consiguiente, el LDPE-co-PDM se puede incluir en la composición espumable en una cantidad de desde el 1 % en peso hasta el 99 % en peso, desde el 1 % en peso hata el 95 % en peso, desde el 1 % en peso hasta el 90 % en peso, desde el 1 % en peso hasta el 80 % en peso, desde el 1 % en peso hasta el 70 % en peso, desde el 1 % en peso hasta el 60 % en peso, desde el 1 % en peso hasta el 50 % en peso, desde el 1 % en peso hasta el 25 % en peso, desde el 1 % en peso hasta el 10 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 99 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 95 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 90 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 80 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 70 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 60 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 50 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 25 % en peso, desde el 20 % en peso hasta el 99 % en peso, desde el 20 % en peso hasta el 95 % en peso, desde el 20 % en peso hasta el 90 %

en peso, desde el 20 % en peso hasta el 80 % en peso, desde el 20 % en peso hasta el 70 % en peso, desde el 20 % en peso hasta el 60 % en peso, desde el 20 % en peso hasta el 50 % en peso, desde el 20 % en peso hasta el 25 % en peso, desde el 30 % en peso hasta el 99 % en peso, desde el 30 % en peso hasta el 95 % en peso, desde el 30 % en peso hasta el 90 % en peso, desde el 30 % en peso hasta el 80 % en peso, desde el 30 % en peso hasta el 70 % en peso, desde el 30 % en peso hasta el 60 % en peso, desde el 30 % en peso hasta el 50 % en peso, desde el 40 % en peso hasta el 99 % en peso, desde el 40 % en peso hasta el 95 % en peso, desde el 40 % en peso hasta el 90 % en peso, desde el 40 % en peso hasta el 80 % en peso, desde el 10 % en peso hasta el 70 % en peso, desde el 40 % en peso hasta el 60 % en peso, desde el 40 % en peso hasta el 50 % en peso, desde el 50 % en peso hasta el 99 % en peso, desde el 50 % en peso hasta el 95 % en peso, desde el 50 % en peso hasta el 90 % en peso, desde el 50 % en peso hasta el 80 % en peso, desde el 50 % en peso hasta el 70 % en peso, o desde el 50 % en peso a 60 % en peso, basándose en el peso total de la composición espumable.

En realizaciones, se pueden incluir en la composición uno o más agentes antiestáticos, pigmentos, cargas u otros aditivos. Otros aditivos pueden incluir, a modo de ejemplo y no de limitación, antioxidantes, eliminadores de ácido, absorbentes de luz ultravioleta, retardantes de llama, coadyuvantes de procesamiento, coadyuvantes de extrusión o similares. Cuando están presentes, dichos aditivos pueden estar presentes en una cantidad de más del 0 al 20 % en peso, basándose en el peso total de la composición espumable.

En realizaciones, el agente de expansión físico se añade a la extrusora en una ubicación corriente abajo de la entrada de la extrusora y a una temperatura y presión suficientes para evitar que el agente de expansión genere una expansión de la composición polimérica dentro de la extrusora u otro equipo de procesamiento en estado fundido adecuado y para permitir la dispersión homogénea del agente de expansión dentro de la composición.

Tras la adición del agente de expansión físico, la composición que incluye el LDPE-co-PDMS, el agente de expansión física y, opcionalmente, el modificador de la permeabilidad (denominado en la presente memoria “composición espumable”) se enfría hasta una temperatura de formación de espuma. Por ejemplo, la composición espumable se puede enfriar en una extrusora de refrigeración. En realizaciones, la temperatura de formación de espuma está dentro de un intervalo de 10 °C por debajo de la temperatura máxima de fusión de los LDPE-co-PDMS hasta 10 °C por encima de la temperatura máxima de fusión de los LDPE-co-PDMS. En realizaciones, la temperatura de formación de espuma es de desde aproximadamente 50 °C hasta aproximadamente 180 °C. Por ejemplo, la temperatura de formación de espuma puede ser de desde 70 °C hasta 160 °C, desde 90 °C hasta 140 °C, desde 100 °C hasta 130 °C, desde 100 °C hasta 120 °C, desde 100 °C hasta 110 °C, desde 105 °C hasta 110 °C o desde 105 °C hasta 118 °C.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que, en algunos casos, el LDPE-co-PDMS permite disminuir la potencia de la(s) extrusora(s), ya que la composición espumable presenta una procesabilidad mejorada al aumentar la lubricidad, además de una mayor eficiencia de soplado. Además, se cree que, debido al índice de polidispersidad posiblemente mayor y al mayor adelgazamiento por cizallamiento del LDPE-co-PDM, la composición espumable mostrará menos calentamiento por cizallamiento, lo que puede conducir a un mejor enfriamiento en líneas a gran escala.

Después de enfriar hasta la temperatura de formación de espuma, En realizaciones, la composición espumable se impulsa desde una boquilla de salida en el extremo de la extrusora de enfriamiento y se cura para formar una composición de espuma. La formación de espuma se logra cuando la composición espumable sale a través de una matriz de la extrusora a una región de presión más baja, en comparación con la presión dentro de la extrusora, de tal modo que la composición espumable experimenta una caída de presión al salir de la matriz de salida de la extrusora. La caída de presión hace que el agente de expansión físico expanda la composición espumable, lo que conduce a la formación de espuma.

En realizaciones, la espuma resultante tiene una densidad inferior o igual a 0,200 g/cm^3, medida según la norma ASTM D1622-88 a 25 °C. Por ejemplo, En realizaciones, la espuma tiene una densidad de desde 0,015 hasta 0,200 g/cm^3, desde 0,025 hasta 0,200 g/cm^3, desde 0,050 hasta 0,200 g/cm^3, desde 0,075 hasta 0,200 g/cm^3, desde 0,090 hasta 0,200 g/cm^3, desde 0,015 hasta 0,150 g/cm^3, desde 0,025 hasta 0,150 g/cm^3, desde 0,075 hasta 0,150 g/cm^3, desde 0,090 hasta 0,150 g/cm^3, desde 0,015 hasta 0,100 g/cm^3, desde 0,025 hasta 0,100 g/cm^3, desde 0,050 hasta 0,100 g/cm^3, desde 0,075 hasta 0,100 g/cm^3, o desde 0,090 hasta 0,100 g/cm^3. En algunas realizaciones, la espuma es una espuma de celdas abiertas, mientras que en otras realizaciones, la espuma es una espuma de celdas cerradas. Por ejemplo, en realizaciones, la espuma puede ser una espuma de celda abierta que tiene una densidad de 0,090 a 0,200 g/cm^3. Como otro ejemplo, en realizaciones, la espuma puede ser una espuma de células cerradas que tiene una densidad de desde 0,015 hasta 0,200 g/cm^3.

Usos

Las realizaciones de la espuma de polietileno funcionalizada con silicona que se describen en la presente memoria pueden estar en cualquier forma física conocida, incluidas, pero sin limitarse a, láminas, varillas, tablas, películas extruidas y similares. Dichas espumas se pueden usar, por ejemplo, en envases acolchados, productos deportivos y recreativos, cartones de huevos, bandejas para carne, edificios y construcciones, aislamiento acústico, aislamiento de tuberías, juntas, almohadillas vibratorias, forros de equipaje, almohadillas de escritorio, agujeros para zapatos, tapetes de gimnasia, mantas aislantes para invernaderos, insertos para estuches, espumas absorbentes (por ejemplo, para limpiar derrames de petróleo,

para aplicaciones de salud e higiene, etc.) y espumas expositoras. Se contemplan y son posibles otras aplicaciones, tales como el aislamiento para refrigeración, las aplicaciones de flotabilidad y las aplicaciones florales y artesanales.

Métodos de prueba

Los métodos de prueba incluyen lo siguiente:

Índice de fluidez (I_2)

Índice de fluidez (I_2) se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C a 2,16 kg. Los valores se notifican en g/10 min (o dg/min), que corresponden a gramos eluidos por 10 minutos.

Densidad

La densidad de las espumas se mide según la norma ASTM D1622-88 a 25 ºC y se notifica en gramos/centímetro cúbico (g/cc o g/cm^3). La densidad de los polímeros se mide según la norma ASTM D792 a 25 ºC y se notifica en gramos/centímetro cúbico (g/cc o g/cm^3).

Resistencia a la fusión

Las mediciones de la resistencia a la fusión se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, S.C.), conectado a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente de 25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de longitud de 30 mm, diámetro de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Tras equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, el pistón se hizo funcionar a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura estándar de la prueba fue 190 °C. Se estiró la muestra uniaxialmente hacia un conjunto de picos aceleradores, situados 100 mm por debajo de la matriz, con una aceleración de 2,4 mm/s.^{2}. La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia a la fusión se publicó como la fuerza meseta (cN) antes de que se rompiera la hebra. Se usaron las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia a la fusión: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s^2; diámetro del capilar = 2,0 mm; longitud del capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

Cristalinidad DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) puede usarse para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura determinada para una amplia gama de temperaturas. Para los ejemplos, se usó un aparato de DSC de TA modelo Q1000 (TA Instruments, New Castle, DE) equipado con un accesorio de refrigeración RCS (sistema de refrigeración refrigerado) y un módulo de muestreo automático para realizar las pruebas. Durante la prueba, se usó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor x 1 pulgada a 350 °C, durante cinco minutos, a una presión de 1500 psi, en aire. La muestra se sacó de la prensa y se colocó sobre la parte superior de una encimera para enfriar hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25 ºC). Se cortó una muestra de 3-10 mg del material enfriado en un disco de 6 mm de diámetro, se pesó, se colocó en un recipiente de aluminio ligero y se cerró. La muestra se probó entonces para determinar su comportamiento térmico.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó cambiando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de respuesta frente a la temperatura. La muestra se calentó rápidamente hasta 180 °C y se mantuvo en estado isotérmico durante 3 minutos para eliminar cualquier antecedente térmico previo. A continuación, la muestra se enfrió hasta -40 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantuvo a -40 °C durante 3 minutos. A continuación, la muestra se calentó hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registraron las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. Los valores determinados fueron la temperatura del pico de fusión (T_m), la temperatura del pico de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en J/g) y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno usando la siguiente ecuación 1:

$$\%\ de\ cristalinidad = \frac{H_f}{292\ J/g} \times 100 \qquad \text{(Ec. 1)}$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura de pico de fusión se indican a partir de la segunda curva de calor. La temperatura máxima de cristalización se determinó a partir de la curva de enfriamiento.

Cromatografía de permeación en gel (CPG)

El sistema GPC consiste en un cromatógrafo GPC-IR de alta temperatura PolymerChar (Valencia, España) equipado con un detector infrarrojo IR5 interno (IR5) y un viscosímetro de solución de 4 capilares (DV) acoplado a un detector de dispersión de luz láser (LS) de 2 ángulos modelo 2040 de Precision Detectors (actualmente Agilent Technologies, Amherst, MA). Una GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se

denomina en ocasiones "3D-GPC", mientras que el término "GPC" por sí solo se refiere generalmente a la GPC convencional. Para todas las mediciones absolutas de dispersión de la luz, se usó el ángulo de 15 grados para la medición. El compartimento de horno de inyector automático se operó a 160 °C y el compartimento de columna se operó a 150 °C. Las columnas usadas fueron 4 columnas de lecho mixto lineales de 20 micrómetros y 30 cm "Mixed A" de Agilent. El disolvente cromatográfico usado fue 1,2,4 triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente se roció con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección fue de 200 µl. El caudal a través de la GPC se establece en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas de GPC se calibró antes de ejecutar los ejemplos ejecutando al menos veintiún patrones de poliestireno con distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular (MW) de los patrones varía entre 580 y 8.400.000 gramos por mol, y los patrones estaban contenidos en 6 mezclas de tipo "cóctel". Cada mezcla estándar tenía al menos una década de la separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas convencionales se adquirieron de Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 g/mol y a 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de patrones se realizaron primero, y en orden de disminución del componente de peso molecular más alto, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de picos estándar de poliestireno se convirtieron al peso molecular del polietileno usando la ecuación 2 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^{B} \qquad \text{(Ec. 2)}$$

donde M es el peso molecular del polietileno o poliestireno (el marcado), A tiene un valor de 0,43 y B es igual a 1,0.

Se utilizó un polinomio entre el 3er y 5o orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes al polietileno. Se realizó el recuento total de placas del conjunto de columnas GPC con Eicosano (preparado a 0,04 g en 50 ml de TCB y se disolvió durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (Ecuación 3) y simetría (Ecuación 4) se midieron en una inyección de 200 µl según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento de placas} = 5{,}54 * \left(\frac{RV_{\text{Pico máx}}}{\text{Anchura de pico a 1/2 altura}} \right)^2 \qquad \text{(Ec. 3)}$$

donde RV es el volumen de retención en ml, el ancho de pico está en ml, el pico máx. es la altura máxima del pico, y ½ de altura es ½ de altura del pico máximo.

$$\text{Simetría} = \frac{\left(\text{Pico trasero } RV_{\text{una décima de altura}} - RV_{\text{pico máx}} \right)}{\left(RV_{\text{pico máx.}} - RV \text{ de pico delantero}_{\text{a una décima parte de la altura}} \right)} \qquad \text{(Ec. 4)}$$

donde RV es el volumen de retención en ml y el ancho del pico está en ml, Pico máx es la posición máxima del pico, una décima parte de la altura es 1/10 de la altura del pico máximo, y donde el pico trasero se refiere a la cola del pico en volúmenes de retención posteriores al pico máximo y donde el pico delantero se refiere al frente del pico en volúmenes de retención anteriores al pico máximo. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debe ser superior a 24.000 y la simetría debe estar entre 0,98 y 1,22.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el *software* PolymerChar "Instrument Control", en donde las muestras se seleccionaron en peso a 2 mg/ml, y se añadió el disolvente (contenía 200 ppm de BHT) a un vial con tapa de septa rociada con nitrógeno previamente, a través del muestreador automático de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 2 horas a 160 °C bajo agitación de "baja velocidad".

Los cálculos de $Mn_{(GPC)}$, $Mw_{(GPC)}$, and $Mz_{(GPC)}$ se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo de PolymerChar GPC-IR según las ecuaciones 5-7, usando el *software* PolymerChar GPCOne™, el cromatograma IR sustraído de referencia en cada punto de recolección de datos igualmente separado (i), y el peso molecular equivalente de polietileno obtenido de la curva de calibración estándar estrecha para el punto (i) de la ecuación 2.

$$Mn_{(GPC)} = \frac{\sum_{i}^{i} IR_i}{\sum_{i}^{i} \left(IR_i / M_{\text{polietileno}\ i} \right)} \qquad \text{(Ec. 5)}$$

$$Mw_{(GPC)} = \frac{\sum_{i}^{i}\left(IR_i * M_{polietileno_i}\right)}{\sum_{i}^{i} IR_i} \qquad \text{(Ec. 6)}$$

$$Mz_{(GPC)} = \frac{\sum_{i}^{i}\left(IR_i * M_{polietileno_i}^{2}\right)}{\sum_{i}^{i}\left(IR_i * M_{polietileno_i}\right)} \qquad \text{(Ec. 7)}$$

Para monitorizar las desviaciones a lo largo del tiempo, se introdujo un marcador de velocidad de flujo (decano) en cada muestra a través de una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de velocidad de flujo (FM) se usó para corregir linealmente la velocidad de flujo de bombeo (velocidad de flujo (nominal)) para cada muestra mediante la alineación RV del respectivo pico de decano dentro de la muestra (RV(FM de la muestra)) a la del pico de decano dentro de la calibración de patrones estrecha (RV (FM calibrado)). Se supone entonces que cualquier cambio en el momento del pico del marcador de decano está relacionado con un desplazamiento lineal en la velocidad de flujo (velocidad de flujo (efectiva)) para toda la prueba. Para facilitar la mayor precisión de una medición de RV del pico del marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración de marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación cuadrática se usa entonces para resolver la posición pico real. Después de calibrar el sistema en función de un pico de marcador de flujo, el caudal efectivo (con respecto a la calibración de estándares estrechos) se calcula como la ecuación 8. El procesamiento del pico del marcador de flujo se realizó mediante el software PolymerChar GPCOne™. La corrección de velocidad de flujo aceptable es tal que la velocidad de flujo efectiva debería estar dentro del +/- 2 % de la velocidad de flujo nominal.

$$Caudal_{(efectivo)} = Caudal_{(nominal)} * \left(\frac{RV_{(FM\ calibrado)}}{RV_{(muestra\ de\ FM)}}\right) \qquad \text{(Ec. 8)}$$

El PDI se calcula como Mw dividido entre Mn (es decir, Mw/Mn).

Triple detector GPC (3D-GPC)

El sistema cromatográfico, las condiciones de ejecución, el conjunto de columnas, la calibración de la columna y el cálculo de los momentos de peso molecular convencionales y la distribución se realizaron según el método descrito en Cromatografía de permeación en gel (GPC).

Para la determinación de los desplazamientos del viscosímetro y del detector de dispersión de luz del detector IR5, el Enfoque Sistemático para la determinación de los desplazamientos de múltiples detectores se realizó de manera consistente con lo publicado por Balke, Mourey, y col. (Mourey y Balke, Chromatorgraphy Polym., capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym., capítulo 13, (1992)), optimizando el registro del triple detector (M_w y viscosidad intrínseca) se obtiene desde un estándar amplio de polietileno homopolímero (Mw/Mn > 3) hasta los resultados de calibración de columna estándar estrecho a partir de la curva de calibración de estándares estrechos usando el software PolymerChar GPCOne™.

Los datos de peso molecular se obtienen de manera coherente con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. *Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración total inyectada utilizada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas, y la constante del detector de masas deriva de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno estándar del peso molecular promedio conocido. Las pesos moleculares calculados (utilizando GPCOne™) se obtienen utilizando una constante de dispersión de luz obtenida a partir de uno o más de los patrones de polietileno mencionados, y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc, de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas (IR5) y la constante de dispersión de la luz (determinada utilizando GPCOne™) deben determinarse a partir de un estándar lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 g/mol. La calibración del viscosímetro (determinada utilizando GPCOne™) puede lograrse utilizando los métodos descritos por el fabricante o, como alternativa, utilizando los valores publicados de los patrones lineales adecuados, tales como Materiales patrones de referencia (SMR) 1475a (disponible del National Institute of Standards and Technology (NIST)). Se calcula una constante viscosimétrica (obtenida mediante GPCOne™) que relaciona el área específica de viscosidad (DV) y la masa inyectada para el estándar de calibración con su viscosidad intrínseca. Se supuso que las concentraciones cromatográficas eran lo suficientemente bajas para eliminar el abordaje de los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

El peso molecular promedio en peso absoluto ($MW_{(Abs)}$) se obtiene (utilizando GPCOne™) a partir del área del cromatograma integrado de dispersión de luz (LS) (factorizado por la constante de dispersión de luz) dividido por la masa recuperada de la constante de masa y el área del detector de masa (IR5). El peso molecular y las respuestas de viscosidad intrínseca se extrapolan linealmente en los extremos cromatográficos donde la señal al ruido se vuelve baja (usando GPCOne™). Otros momentos respectivos, $Mn_{(Abs)}$ y $Mz_{(Abs)}$ se calculan según las Ecuaciones 9-10 de la siguiente manera:

$$Mn_{(Abs)} = \frac{\sum^{i} IR_i}{\sum^{i} \left(IR_i / M_{Absoluta_i} \right)} \qquad \text{(Ec. 9)}$$

$$Mz_{(Abs)} = \frac{\sum^{i} \left(IR_i * M_{Absoluta_i}{}^{2} \right)}{\sum^{i} \left(IR_i * M_{Absoluta_i} \right)} \qquad \text{(Ec. 10)}$$

El PDI se calcula como Mw dividido entre Mn (es decir, Mw/Mn).

Cromatografía de líquidos a alta temperatura (HTLC)

Se empleó cromatografía de líquidos a alta temperatura (HTLC) para la separación y caracterización del híbrido Si-PE. El PDMS libre se cuantificó mediante un método de calibración estándar externo. Las soluciones de muestra se prepararon a ~ 2,0 mg/ml en decano anhidro. Las muestras se disolvieron usando un agitador calentado en laboratorio a 130 °C durante ~ 1 hora. Después de eso, la solución de muestra se transfirió al muestreador automático PolymerChar. La solución de muestra se recalentó y se agitó a 130 °C mediante el agitador calentado en PolymerChar durante 1 hora antes de la inyección. El HTLC se basó en el instrumento 2DLC/GPC de alta temperatura PolymerChar. La bomba LC era un sistema de HPLC Agilent 1260 al que se le estableció un caudal de 1,0 ml/min. El circuito de inyección fue de 20 µl de solución. Una columna de hypercarb Thermo-Fisher (4,6 mm de diámetro interno) Para la separación se usaron × 100 mm l., tamaño de partícula de 5 µm y tamaño de poro de 260 Å) mantenidos a 130 °C. El detector era un detector Agilent HT-ELSD (modelo G7826A) con los ajustes de temperatura del nebulizador de 160 °C; temperatura del evaporador 120 °C y flujo de N_2 a 0,2 SLM. El gradiente de decano a ODCB se aplicó en la separación. Los datos se recopilaron con el software PolymerChar versión 1.1 y se redujeron con el software Agilent SEC Cirrus 3.3.

Tabla 1:

Tabla de gradiente		
Tiempo	n-decano	ODCB
0	100	0
10	100	0
20	0	100
25	0	100
30	100	0

Resonancia magnética nuclear (RMN)

Se prepararon las muestras añadiendo de 0,1 a 0,2 g de muestra a 3,25 g de tetracloretano-d2/percloroetileno 50/50, en peso con $Cr(AcAc)_3$ 0,001 M en un tubo Norell 1001-7 de RMN de 10 mm. Se purgaron las muestras burbujeando N_2 a través del disolvente, mediante una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación, se taparon y se sellaron con Teflon. Las muestras se calentaron y se agitaron con vórtex a 115-135 °C para asegurar la homogeneidad. RMN de ^1H se realizó en un espectrómetro Bruker AVANCE 600 MHz equipado con una CryoProbe de 10 mm de Bruker y una temperatura de muestra de 120 °C. Los espectros se adquirieron con pulso ZG, 16 escaneos, AQ 1.8s, Di 14s. La integral del polímero de aproximadamente 0,6 a 2,6 ppm se estableció en un valor arbitrario. Este valor dividido entre 2 da los moles totales del polímero CH_{2S}. Los moles totales de CH_2 multiplicados por 14 g/mol dan el peso del polímero. La integral PDMS de aproximadamente -0,3 a 0,6 ppm dividida por 6 da como resultado unidades PDMS en moles. La multiplicación por 74,1 g/mol de unidad PDMS da el peso del PDMS. Los dos pesos se usan para calcular el % en peso de PDMS.

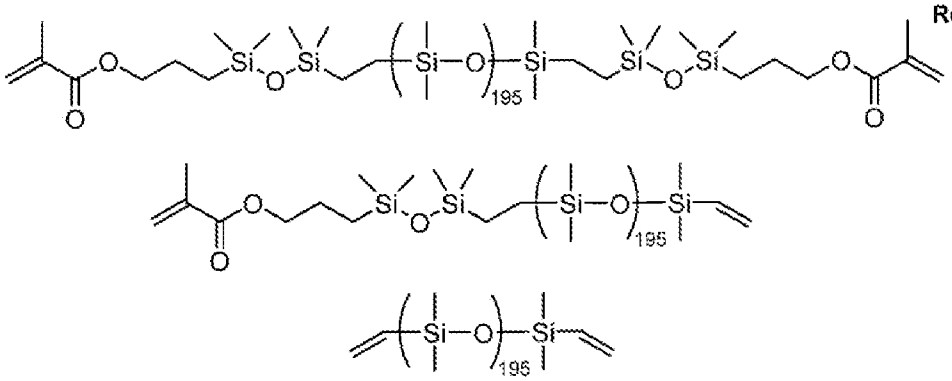
Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran características de la presente descripción, pero no pretenden limitar el alcance de la descripción.

Ejemplo 1

El f-PDMS se formó como una mezcla 1:2:1 de los siguientes tres siloxanos:

PDMS funcionalizado con metacrilato PM ≈ 15K
F-PDMS



La polimerización se llevó a cabo en un reactor de tanque con agitación continua (CSTR) con un volumen de 300 ml calentado hasta 220 °C usando cuatro bandas calefactoras eléctricas. La velocidad del agitador fue de 1800 revoluciones por minuto (RPM). La presión del reactor se controló a aproximadamente 193 MPa. Se usó propileno como agente de transferencia de cadena. Se alimentaron etileno y propileno a la parte superior del reactor a lo largo del eje del agitador a un caudal de 5440-5470 g/h de etileno en las proporciones indicadas en la tabla 1, a continuación. Se usaron TPA y TPO como iniciadores en una relación de masa de 0,61:1. Los iniciadores se diluyeron en ISOPAR E (disponible en ExxonMobil Chemical Co.) y se inyectaron en el lateral del reactor a una presión de 193 MPa en una razón de 30 a 33 ppm en masa de TPA y 50 a 54 ppm en masa de TPO con respecto a etileno. El f-PDMS se diluyó en acetato de etilo (disponible en Sigma Aldrich) hasta un 30 % en peso y se inyectó por separado en el lateral del reactor a una velocidad de flujo como se indica en la tabla 1, a continuación.

El tiempo de permanencia en el reactor fue de aproximadamente 1,5 minutos. Todos los reactivos y polímeros sin reaccionar se emitieron a través de una única salida ubicada en la parte inferior del reactor. El polímero LDPE-co-PDMS se separó entonces de los reactantes restantes mediante atomización, despresurizando la corriente a aproximadamente 0,1 MPa y enfriando simultáneamente la corriente a temperatura ambiente. El polímero LDPE-co-PDMS se recogió entonces en forma de polvo.

Las condiciones del proceso mediante las cuales se prepararon los polímeros de LDPE-co-PDMS se indican en la tabla 2.

Tabla 2:

	Temperatura de reacción. (°C)	**Conversión de etileno (% en peso)**	**Propileno/etileno (mol ppm)**	**F-PDMS/etileno (ppm en masa)**
F-PDM al 10 % en peso	217,48	11,56	29600	13210

Se empleó cromatografía de líquidos a alta temperatura (HTLC) para la separación y caracterización del híbrido Si-PE. El PDMS libre se cuantificó mediante un método de calibración estándar externo.

Se realizó un análisis por DSC del LDPE-co-PDMS y mostró una temperatura máxima de fusión de 107,7 °C y un calor de fusión de 136,1 J/g.

La muestra se analizó adicionalmente usando GPC y 3D-GPC convencionales. La tabla 3 presenta las propiedades de peso molecular de la muestra.

Tabla 3:

Propiedades del peso molecular de LDPE-co-PDMS			
GPC convencional		GPC absoluto (3D-GPC)	
Mn	14.600	Mn	15.540
Mp	35.990	Mw	601.010
Mv	91.880	Mz (BB)	1.883.550
Mw	136.800	Mz (abs)	12.832.240
Mz	1.271.320	Mz+1 (BB)	2.952.220
PDI (Mw/Mn)	9,37	Mz/Mw	21,35

A modo de comparación, el DOW™ LDPE 450E, disponible en The Dow Chemical Company (Midland, MI), se analizó usando DSC, GPC convencional y 3D-GPC. Presentó una temperatura máxima de fusión de 110,8 °C y un calor de fusión de 157,5 J/g. La tabla 4 presenta las propiedades de peso molecular del DOW™ LDPE 450E.

Tabla 4:

Propiedades del peso molecular del DOW™ LDPE 450E			
GPC convencional		GPC absoluto (3D-GPC)	
Mn	15.290	Mn	15.320
Mp	62.200	Mw	207.550
Mv	78.410	Mz (BB)	892.710
Mw	96.200	Mz (abs)	6.697.220
Mz	401.570	Mz+1 (BB)	1.995.320
PDI (Mw/Mn)	6,29	Mz/Mw	32,27

Por consiguiente, como puede verse a partir de los datos presentados anteriormente, el LDPE-co-PDMS tiene una temperatura de fusión máxima y un calor de fusión más bajos y (en este caso particular) un PDI aumentado.

También se analizó la resistencia en estado fundido tanto del LDPE-co-PDMS como del LDPE 450E del DOW™. El LDPE-co-PDMS presenta una resistencia en estado fundido de aproximadamente 8-9 cN a 190 °C, que es similar a la resistencia en estado fundido del LDPE 450E.

La cantidad de PDMS unido y no unido se estimó mediante RMN de ^{1}H, y mostró un 7,77 % en peso de PDMS en el LDPE-co-PDMS. La cantidad de F-PDM no unidos se estimó mediante el análisis de HTLC. El valor promedio de dos repeticiones fue del 3,0 % en peso del PDMS no unido en el LDPE-co-PDMS.

El LDPE-co-PDMS presenta un índice de fusión de aproximadamente 3,5 dg/min. El DOW LDPE 450E tiene un índice de fusión de 2,0 dg/min. La densidad del DOW™ LDPE 450E fue de 0,923 g/cc, y la del LDPE-co-PDMS fue de 0,9256 g/cc.

Ejemplo 2

A continuación, se prepararon espumas usando LDPE-co-PDMS y/o DOW™ LDPE 450E. Las composiciones de espuma se prepararon con un sistema de extrusión en tándem que tenía una extrusora de mezcla y una extrusora de enfriamiento que se alimentaba mediante la extrusora de mezcla. La extrusora mezcladora era una extrusora de doble husillo co-rotativo con tornillos de 34 mm de diámetro especialmente configurados para garantizar una buena mezcla de la composición polimérica y el agente de expansión mientras se formaba la composición espumable. La extrusora mezcladora se hizo funcionar a una velocidad de husillo de 55 rpm y a una temperatura establecida en todas las zonas de 180 °C.

La extrusora de refrigeración era una extrusora de un solo tornillo con un tornillo de 40 mm de diámetro. Las temperaturas del cilindro y de la matriz de la extrusora de refrigeración se controlaron en cuatro zonas utilizando calentadores de aceite separados. La zona 1 y la zona 2 se hicieron funcionar a temperaturas establecidas de 129 °C y 116 °C, respectivamente. La temperatura establecida de la Zona 3 fue la temperatura de formación de espuma de la composición espumable. La extrusora de refrigeración se hizo funcionar a una velocidad de husillo de 22 rpm. Se colocó una boquilla de varilla de 3 mm de diámetro en el extremo de la extrusora de enfriamiento. La temperatura de la boquilla se mantuvo a 125 °C.

Los componentes de la composición polimérica se mezclaron en seco y luego se introdujeron en la entrada de la extrusora de mezcla a través de un alimentador dosificador de sólidos. Se logró la fusión completa de los componentes poliméricos y el agente de expansión (isobutano) se inyectó en la extrusora de mezcla a 20 LID de la extrusora usando una bomba de desplazamiento positivo (bomba de HPLC de doble pistón). La velocidad de flujo del polímero se mantuvo a 36 gramos por minuto (g/min). El tiempo de permanencia del proceso, desde la adición de los componentes sólidos a la entrada del extrusor hasta la boquilla de salida, fue de 12 minutos.

Se produjeron espumas de diferentes composiciones y densidades en diversas condiciones de procesamiento, como se indica en la tabla 5. En particular, las espumas de ej. 1, ej. 4 incluyeron LDPE-co-PDMS, mientras que el CS1 se preparó usando solo LDPE.

El HS-E01 es una mezcla madre de monoestearato de glicerol (GMS), un modificador de la permeabilidad, en una resina portadora de LDPE. Está disponible de Polyvel Inc. y tiene las siguientes propiedades: contenido de GMS del 50 %, contenido de alfa mono del 90 %, color blanco, índice de fusión de 320 g/10 min y punto de reblandecimiento de 70 °C.

Mistron Vapor R es talco con un tamaño medio de partícula de 2,2 µm y está disponible en Imerys Talc.

Tabla 5:

	CS1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3 *	Ej. 4
LDPE 450E (partes)	97,5	82,9	68,2	~50	0
LDPE-co-PDMS (partes)	0	14,6	29,3	~50	97,5
HS-E01 con un contenido de monoestearato de glicerol (GMS) del 50 % en peso (partes)	2	2	2	2	2
Talco Mistron Vapor R (parte)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Composición polimérica (partes totales)	100	100	100	100	100
Isobutano (partes)	10	10	10	10	10
Composición espumable (partes totales)	110	110	110	110	110
Amplificadores de extrusora (primario/secundario)	10/7	10/6	9/6	9/6	8/5
Temperatura establecida en la zona 3 (°C) "Temperatura de formación de espuma"	115,6	113,9	112,8	~112,5	108,9
Propiedades de la composición de la espuma					
Densidad (g/cm^3)	0,069	0,056	0,050	~0,040	0,090
Tipo de celda	Cerrada	Cerrada	Cerrada	Cerrada	Abierta
*Ej. 3 fue mediante observación visual durante la transición del ej. 2 a ej. 4					

Para cada uno de CS1 y ej. 1-ej. 4, el GMS estaba presente en una cantidad del 1 % en peso en la composición polimérica, y el isobutano estaba presente en una cantidad del 9 % en peso en la composición espumable.

Como se indica en la tabla 5, las espumas de ej. 1, Ej. 2 y ej. 3 tenían una estructura de células cerradas, mientras que la espuma de ej. 4 era en gran parte de celda abierta. Típicamente, tales estructuras de células abiertas no se pueden lograr con el LDPE, incluso en un amplio intervalo de temperaturas de formación de espuma. Además, las composiciones de ej. 1-4 tendieron a mostrar amperios de extrusión más bajos que los de CS1, probablemente debido en parte a la presencia de silicona en los LDPE-co-PDM.

Además, las espumas de células cerradas de ej. 1-3 tenían densidades significativamente más bajas que la espuma de CS1, usando una cantidad fija de agente de expansión de isobutano. Ej. 3 se refiere a las observaciones visuales realizadas en la transición desde ej. 2 a ej. 4, cuando se observó que el extruido espumado había aumentado significativamente su diámetro, lo que es indicativo de una menor densidad de espuma, aproximadamente a la mitad del cambio. El aumento de la eficiencia de soplado observado en los ejemplos que incluyen el LDPE-co-PDMS es un atributo valioso para permitir una reducción del calibre, así como para disminuir la cantidad de agente de expansión requerida para una densidad de espuma dada. Sin pretender imponer ninguna teoría, el aumento de la eficiencia de soplado también puede sugerir una disminución de la permeabilidad del agente de expansión y/o un aumento de la solubilidad del agente de expansión, lo que podría ser beneficioso cuando se usan agentes de soplado de rápida penetración, tales como el dióxido de carbono.

Además, debido a la silicona presente en las LDPE-co-PDM, así como a un índice de polidispersidad (PDI) relativamente mayor; notificado en las tablas 1 y 2) y el mayor adelgazamiento por cizallamiento de los LDPE-co-PDM utilizados en ej. 1-4, se prevé un menor calentamiento por cizallamiento y un mejor enfriamiento en las líneas de extrusión de espuma a gran escala (por ejemplo, comerciales).

Será evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del ámbito de la descripción definida en las reivindicaciones adjuntas. Más específicamente, aunque algunos aspectos de la presente memoria se identifican en la presente descripción como preferidos o especialmente ventajosos, se contempla que la presente descripción no se limita necesariamente a estos aspectos.

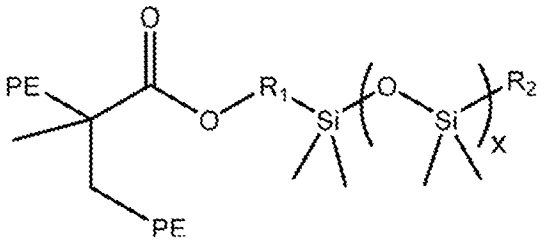
REIVINDICACIONES

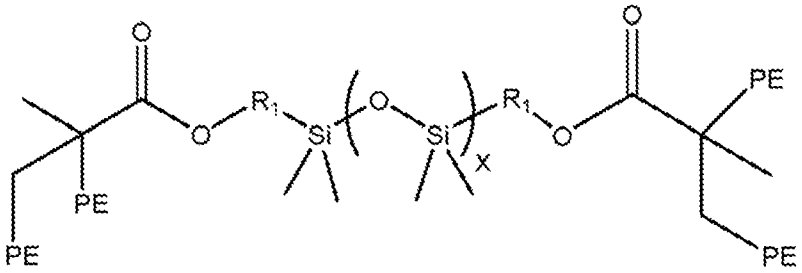
1. Una espuma extruida formada a partir de una composición que comprende:

desde el 1 hasta el 99 % en peso de un polietileno funcionalizado con silicona que comprende un producto de reacción de la polimerización de etileno y polidimetilsiloxano funcionalizado con éster (met)acrílico; y
un agente de expansión físico;
en donde la espuma tiene una densidad inferior o igual a 0,200 g/cm^3, medida según la norma ASTM D1622-88 a 25 °C.

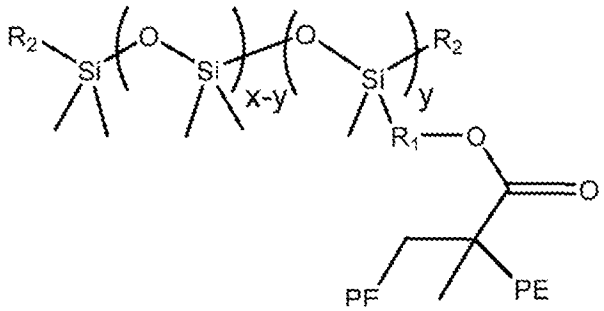
2. La espuma extruida según la reivindicación 1, en donde el polietileno funcionalizado con silicona tiene un índice de polidispersidad (PDI) de desde 3 hasta 14, medido según el método de la descripción.

3. La espuma extruida según la reivindicación 1, en donde el polietileno funcionalizado con silicona comprende una o más de las siguientes estructuras:





y



donde R^1 es un grupo puente que conecta el grupo funcional ((met)acrilato) con siloxano, R^2 es un grupo terminal seleccionado del grupo que consiste en alquilo, alquilo sustituido, arilo, alquenilo, H y OH, x es un número entero desde 10 hasta 1000, e y es un número entero desde 1 hasta 20.

4. La espuma extruida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además de más del 0 al 99 % en peso de polímero olefínico.

5. La espuma extruida según la reivindicación 4, en donde el polímero olefínico comprende LDPE.

6. La espuma extruida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende además de más del 0 al 2 % en peso de modificador de la permeabilidad.

7. La espuma extruida según la reivindicación 6, en donde el modificador de permeabilidad comprende una amida o un éster de un ácido graso C_{10} a C_{24}.

8. La espuma extruida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de expansión físico comprende isobutano, dióxido de carbono, n-butano, isómeros de pentano, hidrocarburos o mezclas de los mismos.

9. La espuma extruida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de expansión físico está presente en una cantidad del 5 al 20 % en peso.

10. La espuma extruida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la espuma es de celda abierta.

11. La espuma extruida de la reivindicación 10, en donde la espuma tiene una densidad de desde 0,090 hasta 0,200 g/cm^3.

12. La espuma extruida según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la espuma es de celda cerrada.

13. La espuma extruida según la reivindicación 12, en donde la espuma tiene una densidad de desde 0,015 hasta 0,200 g/cm^3.