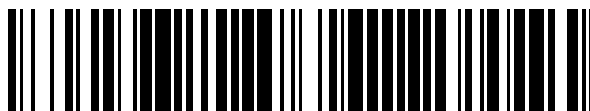


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 687**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07839547 .2**

96 Fecha de presentación: **15.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2099852**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **Espuma de copolímero de estireno y acrilonitrilo con agentes atenuantes de inflarrosjos**

30 Prioridad:
06.12.2006 US 873797 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

73 Titular/es:
Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:
VO, Chau V. y
HOOD, Lawrence S.

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 388 687 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espuma de copolímero de estireno y acrilonitrilo con agentes atenuantes de infrarrojos.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una espuma polimérica que comprende copolímero de estireno y acrilonitrilo, y uno o más agentes atenuantes de infrarrojos, tales como negro de carbono y grafito. La invención se refiere además, a un procedimiento para preparar esta espuma.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los agentes de soplado clorados, en particular, los agentes de soplado clorofluorocarbono (CFC) e hidrocloreofluorocarbono (HCFC), han jugado históricamente dos papeles importantes en la técnica de espumas poliméricas aislantes; como agentes de soplado y como componentes de aislamiento térmico en espumas poliméricas. Sin embargo, las preocupaciones de cómo afectan los agentes de soplado CFC y HCFC el medioambiente, han dado lugar a normativas sobre su uso. Estas normativas han motivado la innovación de medios alternativos, para mejorar la capacidad de aislamiento térmico de las espumas poliméricas, al usar agentes de
15 soplado distintos a los agentes de soplado clorados.

- La inclusión de agentes atenuantes de infrarrojos (IAA, del inglés infrared attenuating agents) en las espumas poliméricas, ha sido una manera de mejorar la capacidad de aislamiento térmico de las espumas poliméricas, distinta a los agentes de soplado clorados. IAA pueden mejorar la capacidad de aislamiento térmico de las espumas poliméricas al absorber, reflejar, o absorber y reflejar la radiación infrarroja. Un IAA inhibe la penetración de la radiación infrarroja a través de una espuma que el IAA. Existen, por ejemplo, numerosas referencias que describen
20 ejemplos de espumas de poliestireno que contienen negro de carbono y grafito como IAA.

- La patente de EE.UU. 4.795.763, enseña que el negro de carbono es útil para ser incorporado en materiales plásticos de espuma rígida, para mejorar las propiedades de aislamiento térmico del material plástico en espuma. La patente de EE.UU. 4.795.763 proporciona ejemplos específicos de espumas de poliisocianurato y enseña que en los aspectos más amplios de la invención los materiales plásticos son poliuretano, poliisocianurato, poliurea, poliolefina, poliestireno, fenol-formaldehído, epoxi y otras espumas poliméricas.
25

- La patente europea EP 0372343, enseña que la inclusión de negro de carbono en espumas de celdas cerradas de polímeros y copolímeros de estireno, puede reducir la conductividad térmica de esas espumas. La patente europea EP 0372343 proporciona ejemplos específicos de espumas de poliestireno que contienen negro de carbono.

- 30 La solicitud de patente internacional publicada WO 94/13721, describe una forma particularmente preferida de negro de carbono para dispersar en la espuma polimérica y proporciona ejemplos específicos de espumas de poliestireno que contienen el negro de carbono.

- Las patentes europeas EP 1196486 y EP 1031600, describen espumas poliméricas basadas en estireno que contienen partículas de grafito. La patente europea EP 1661939 describe espumas poliméricas basadas en estireno que pueden contener IAA, tales como negro de carbono y grafito.
35

- Aunque estas referencias describen beneficios al reducir la conductividad térmica cuando se incorpora negro de carbono o grafito a la espuma polimérica, ninguna de estas aborda el efecto que tiene un IAA sobre la integridad dimensional de una espuma, particularmente a temperaturas elevadas. Cuando se tiene una alta integridad dimensional a temperaturas elevadas, es importante asegurar que una espuma aislante no cambiará dimensiones de manera significativa, cuando se usa en aplicaciones de aislamiento a altas temperaturas.
40

- La patente japonesa JP 2002 155161 A (base de datos WPI Week 200274, Derwent Publications Ltd., Londres, AN 2002-684942) describe partículas de resinas de caucho acrílico/estireno-acrilonitrilo que se preparan dispersando 50-5 partes en peso de componente de caucho polimérico de injerto de acrílo (II), negro de carbono, y un antioxidante y/o absorbedor de rayos ultravioleta en 50-95 partes en peso. El componente matriz (I), que comprende un copolímero de estireno-acrilonitrilo, es impregnado con 3-10% en peso (basado en las partículas) de agente de soplado, logrando el objetivo de partículas de resina espumables. Además, se proporciona el método para la producción de partículas espumables y una espuma moldeada preparada a partir de partículas espumables.
45

Breve resumen de la invención

- 50 El trabajo de investigación que llevó al descubrimiento de la presente invención ha revelado que añadir un IAA, tal como negro de carbono o grafito, a la espuma de poliestireno, ocasiona que esta sufra una pérdida de integridad dimensional a temperaturas elevadas. Es deseable encontrar una espuma polimérica, en particular, una espuma polimérica termoplástica, que se pueda beneficiar de la contribución de aislamiento térmico del agente atenuante de infrarrojos (IAA) pero que retenga la integridad dimensional a temperaturas elevadas mejor que el poliestireno.

La presente invención proporciona una espuma polimérica que contiene un IAA, que tiene una integridad dimensional inesperadamente alta a temperaturas elevadas. La presente invención, es un resultado de explorar IAA en combinación con espuma de copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN, del inglés styrene acrylonitrile). Los ensayos revelaron un sorprendente efecto sinérgico entre SAN y el IAA, que dio como resultado una integridad dimensional de la espuma a temperaturas más elevadas de lo esperado, con respecto a espumas de poliestireno similares. Sorprendentemente, incorporar IAA a una espuma de SAN, incluso un IAA absorbedor de infrarrojos, dio como resultado un aumento de la integridad dimensional a temperaturas elevadas. Esto es en contraste con la espuma de PS (del inglés polystyrene), que muestra una reducida integridad dimensional tras la incorporación de IAA. La inesperada reacción sinérgica de IAA con SAN proporciona una espuma polimérica tremaaislante, que tiene una particularmente deseable integridad dimensional a temperaturas elevadas.

En un primer aspecto, la presente invención es el uso de un agente atenuante de infrarrojos, para proporcionar una integridad dimensional mejorada a temperaturas elevadas en la producción de una espuma polimérica extrudida, que comprende una composición polimérica que tiene celdas ahí definidas, en la que la composición polimérica contiene polímero de estireno-acrilonitrilo, y la cantidad de acrilonitrilo polimerizado en la composición polimérica es de uno por ciento en peso o más, basado en el peso de la composición polimérica. En realizaciones deseables, la espuma polimérica tiene una o cualquier combinación de las siguientes características: el agente atenuante de infrarrojos se selecciona de negros de carbono y grafitos, la cantidad de agente atenuante de infrarrojos está entre uno y veinte por ciento en peso, la cantidad de acrilonitrilo es de uno por ciento en peso o más y de cincuenta por ciento en peso o menos (mas deseablemente de cuatro por ciento en peso o más y de veinte por ciento en peso o menos), la espuma tiene un contenido de celdas abiertas de 30% o menos (según el método ASTM D6226-05), la espuma tiene una densidad de 33 kilogramos por metro cúbico o menos, la espuma está libre de pieles de granulos, todo polímero en la composición polimérica tiene un peso molecular medio en peso inferior a 1.000.000, la espuma tiene un conductividad térmica de 32 milivatios por metro por grado Kelvin o menos, y la espuma tiene una resistencia a la compresión vertical de 100 kilopascales o más (según el método ISO 845-95). Los porcentajes en peso son relativos al peso total de la composición polimérica.

En un segundo aspecto, la presente invención es un uso según el primer aspecto, que comprende formar una composición espumable que contiene una composición polimérica, que contiene copolímero de estireno-acrilonitrilo, y un agente atenuante de infrarrojos y expandir la composición espumable en una espuma polimérica, en la que la cantidad de acrilonitrilo polimerizado en la espuma polimérica, en la que la cantidad de acrilonitrilo polimerizable en la composición polimérica es de uno por ciento o más, basado en el peso de la composición polimérica, y en la que el procedimiento es un procedimiento de extrusión en el que la composición polimérica experimenta una presión de extrusión dentro de una extrusora y una presión inferior a la presión de extrusión, tras extrudir en la extrusora y en el que la expansión de la composición espumable ocurre tras extrudir la composición espumable de la extrusora. En realizaciones deseables, el procedimiento incluye una o cualquier combinación de las siguientes características: el agente atenuante de infrarrojos se selecciona de negros de carbono y grafitos, la cantidad de agente atenuante de infrarrojos está entre uno y veinte por ciento en peso, la cantidad de acrilonitrilo es de uno por ciento en peso o más y de cincuenta por ciento en peso o menos (más deseablemente de cuatro por ciento en peso o más y de veinte por ciento en peso o menos), el procedimiento es un procedimiento de extrusión, y la composición polimérica espumable comprende un agente de soplado que contiene dióxido de carbono.

Además, se describe un método para usar la espuma polimérica usando el primer aspecto, comprendiendo dicho método colocar la espuma polimérica entre dos áreas que pueden diferir en temperatura.

Descripción detallada de la invención

Espuma polimérica

En un aspecto la presente invención, es el uso de un agente atenuante de infrarrojos en la producción de una espuma polimérica extrudida, que comprende una composición polimérica que tiene celdas definidas en la misma. La composición polimérica sirve como una red polimérica continua alrededor de espacios (celdas) que están libres de composición polimérica. La composición polimérica ocupa las paredes de las celdas que definen las celdas.

La composición polimérica contiene copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN). El SAN puede ser, o bien un copolímero de bloque o bien un copolímero aleatorio. La composición polimérica puede contener polímeros adicionales distintos a SAN, y pueden consistir esencialmente en SAN, o puede consistir en SAN. La composición polimérica "consistirá esencialmente en SAN" si SAN está presente en una cantidad de 90 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente de 95% o más, basado en el peso total de todos los polímeros en la composición polimérica, (es decir, el peso total de la composición polimérica). La composición polimérica puede comprender una mezcla de SAN y otro polímero, normalmente un polímero o copolímero aromático de alqueno, tal como homopolímero o copolímero de poliestireno (PS), o ambos. Deseablemente, más del 95% en peso de los polímeros (basado en el peso total de los polímeros), más deseablemente todos los polímeros en la composición polimérica son polímeros termoplásticos.

Con Independencia de que la composición polimérica contenga sólo SAN, o SAN con otros polímeros, el componente de acrilonitrilo (AN) de SAN está presente en una concentración de uno por ciento en peso o más,

5 preferiblemente de cuatro por ciento en peso o más, más preferiblemente de diez por ciento en peso o más, basado en el peso de todos los polímeros en la composición polimérica. El componente AN del SAN está presente deseablemente, en una concentración de cincuenta por ciento en peso o menos, normalmente de treinta por ciento en peso o menos, incluso de veinte por ciento en peso o menos, o de 15% en peso o menos, basado en el peso de todos los polímeros en la composición polimérica. Cuando AN está presente en una concentración inferior a uno por ciento en peso, el efecto sinérgico o integridad dimensional entre SAN y negro de carbono es mínimo, si se detecta en absoluto. Cuando AN está presente en una concentración superior a cincuenta por ciento en peso, la composición polimérica es difícil de transformar en espuma polimérica a velocidades de producción deseables debido a la alta viscosidad del polímero.

10 Normalmente, el peso molecular medio ponderal (Mw) de SAN y, deseablemente, de cualquier polímero adicional en la espuma polimérica es de 40.000 o más, preferiblemente de 60.000 o más, y más preferiblemente de 75.000 o más. El Mw de SAN y, deseablemente, de cualquier polímero adicional en la espuma polimérica es generalmente de 300.000 o menos, preferiblemente de 250.000 o menos, y más preferiblemente de 150.000 o menos. Adicionalmente, es deseable que 90% o más, preferiblemente todos los polímeros de la espuma polimérica, tengan un Mw inferior a 1.000.000. Si el Mw de SAN es demasiado bajo, el SAN tiene una resistencia física insuficiente para proporcionar integridad a la espuma. Si el Mw del SAN es demasiado alto, la viscosidad de gel de SAN es tan alta que es difícil formar espuma, particularmente a velocidades convenientes económicamente. Por las mismas razones, el Mw para cualquier otro polímero cae deseablemente en los intervalos de Mw especificados.

20 La espuma polimérica puede ser de celdas abiertas o de celdas cerradas. Una espuma de celdas abiertas, tiene un contenido de celdas abiertas de al menos 30%. Deseablemente, la espuma polimérica es una espuma de celdas cerradas (contenido de celdas abiertas inferior a 30%), preferiblemente una espuma de celdas cerradas que tiene 20% o menos, más preferiblemente 10% o menos, incluso más preferiblemente 5% o menos, aún más preferiblemente 1% o menos de contenido de celdas abiertas. La espuma resultante de la presente invención, puede tener 0% de contenido de celdas abiertas. Determinar el contenido de celdas abiertas según el método D6226-05 de la American Society for Testing and Materials (ASTM). Las espumas de celdas cerradas son más deseables que las espumas de celdas abiertas porque son mejores aislantes térmicos. Sin embargo, las espumas de celdas cerradas sufren normalmente de menor integridad dimensional a temperaturas elevadas que las espumas de celdas abiertas, presumiblemente porque la presión acumulada en las celdas fomentan cambios dimensionales en la espuma (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.557.896). Sorprendentemente, incluso las espumas de celdas cerradas resultantes de la presente invención, mostraron una conveniente integridad dimensional a temperaturas elevadas concomitante con una baja conductividad térmica.

30 La espuma polimérica puede tener esencialmente cualquier densidad. Las densidades inferiores son deseables, porque corresponden a menos masa de composición polimérica en una sección transversal dada, la cual corresponde normalmente a una menor conductividad térmica a través de la espuma polimérica. Por tanto, es deseable que la espuma polimérica tenga una densidad de 64 kilogramos por metro cúbico (kg/m³) o menos, preferiblemente de 40 kg/m³ o menos, más preferiblemente de 36 kg/m³ o menos, aún más preferiblemente de 33 kg/m³ o menos. Generalmente, la espuma polimérica tendrá una densidad de 10 kg/m³ o más, más típicamente de 16 kg/m³ o más, con el fin de asegurar que la espuma tenga resistencia mecánica. Medir la densidad de la espuma polimérica usando el método ISO 845-85.

40 Los agentes atenuantes de infrarrojos (IAA) para usar en la presente espuma polimérica, incluye cualquier aditivo que atenúe la penetración de la radiación infrarroja a través de la espuma, normalmente al absorber o reflejar, o tanto absorber como reflejar, la radiación infrarroja. Ejemplos de agentes atenuantes de infrarrojos adecuados incluyen negro de carbono (todos los tipos), grafito, dióxido de titanio, y salpicaduras o virutas de metal. Los agentes atenuantes absorbentes de radiación infrarroja (por ejemplo, negro de carbono y grafito) aumentan la temperatura de una espuma cuando absorben la radiación infrarroja, facilitando así la inestabilidad dimensional de la espuma polimérica. Por lo tanto, los agentes atenuantes absorbentes de radiación infrarroja pueden ser problemáticos en una espuma polimérica a temperaturas elevadas (o en presencia de radiación infrarroja en general).

50 Sorprendentemente, las espumas resultantes de la presente invención muestran tener integridad dimensional a temperaturas elevadas, incluso cuando incluyen agentes atenuantes absorbentes de radiación infrarroja. El negro de carbono y el grafito son los agentes atenuantes absorbentes de radiación infrarroja más deseables para usar en la presente invención. El negro de carbono puede ser también de cualquier tipo, que incluye negro de horno, negro térmico y negro de lámpara. El negro de carbono y el grafito pueden estar presentes juntos en la espuma polimérica. Alternativamente, la espuma polimérica contiene, ya sea negro de carbono o grafito. Tipos adecuados de negro de carbono y grafito para usar en la presente invención incluyen:

Tipo	Proveedor	Nombre del producto	Tamaño de partículas
Negro de horno	Degussa	Panther 17	26 nanómetros (nm)
Negro de horno	Degussa	Arosperse 7	62 nm

Tipo	Proveedor	Nombre del producto	Tamaño de partículas
Negro de horno	Degussa	Aroperse 60	91 nm
Negro de lámpara	Degussa	Lamp Black 101	95 nm
Negro térmico de horno	Asahi Carbon	Fine Thermal	80 nm
Negro térmico	Degussa	Aroperse 15	290 nm
Negro térmico	Columbian Chemical	Sevacarb MT-LS	300 nm
Grafito natural	Timcal, Imerys	Timrex® * GA 98/10	10 micrómetros (μm)
Grafito natural	Clariant	SL90025506	6,4 μm
Grafito natural	Graphite Sales Inc.	FP-428	10,5 μm
Grafito sintético	Graphite Sales Inc.	FP-165	12 μm
Grafito ultrafino	Graphit Kropfmuehl Ag	UF1 98 C	3 μm
Grafito ultrafino	Graphit Kropfmuehl Ag	UF2 98	4,5 μm

* Timrex es una marca registrada de Timcal SA Corporation

5 Los agentes atenuantes de infrarrojos están presentes, generalmente, en una concentración de 0,1% en peso a 20% en peso, preferiblemente de 0,2% en peso o más, más preferiblemente de 0,5% en peso o más, aún más preferiblemente de 1 % en peso o más y típicamente de 15% en peso o menos, más típicamente de 10% en peso o menos, y pueden estar presentes en una concentración de 5% en peso o menos. Determinar el porcentaje en peso de IAA, basado en el peso total del polímero en una espuma.

10 Además, pueden estar presentes aditivos adicionales en la espuma polimérica. Los aditivos adicionales incluyen arcillas, tales como arcillas absorbentes naturales (por ejemplo, caolinita y montmorillonita) y arcillas sintéticas; agentes nucleantes (por ejemplo, talco y silicato de magnesio); retardantes de llamas (por ejemplo, retardantes de llamas bromados, tales como hexabromociclododecano, retardantes de llamas fosforosos, tales como trifenilfosfato, y paquetes de retardantes de llamas que pueden incluir sinérgicos, tales como, o como ejemplos, dicumil y policumil); lubricantes (por ejemplo, estearato de calcio y estearato de bario); y neutralizadores de ácidos (por ejemplo, óxido de magnesio y pirofosfato tetrasódico). Un paquete de retardantes de llamas preferido, incluye una combinación de hexahalociclododecano (por ejemplo, hexabromociclododecano) y tetrabromobisfenol A-bis(2,3-dibromopropil)éter. Los aditivos adicionales pueden representar hasta 10% en peso, del peso total de la espuma.

20 La espuma polimérica resultante de la presente invención tiene una baja conductividad térmica, que la hace particularmente útil como material termoaislante. Las espumas resultantes de la presente invención, pueden mostrar valores de conductividad térmica de 32 milivatios por metro por grado Kelvin ($\text{mW}/\text{m}^*\text{K}$) o menos, preferiblemente de 31 $\text{mW}/\text{m}^*\text{K}$ o menos, aún más preferiblemente de 30 $\text{mW}/\text{m}^*\text{K}$ o menos. Medir la conductividad térmica según el método EN 8301.

25 Las espumas aisladas térmicamente inhiben el paso del calor (es decir, energía térmica) a través de ellas. Como tal, son útiles como barreras entre dos áreas para inhibir la transferencia de calor desde una de las áreas a la otra. En algunos casos, el área más cálida (una con más energía térmica) se puede aproximar o exceder temperaturas de 100°C. Es deseable ser capaces de usar una espuma polimérica para aislar térmicamente esas áreas de otras áreas, sin sacrificar las propiedades mecánicas de la espuma. Una propiedad mecánica de las espumas poliméricas que tienden a sufrir a temperaturas elevadas es la integridad dimensional. Las espumas poliméricas resultantes de la presente invención, retienen la integridad dimensional a temperaturas inesperadamente altas, incluso de hasta 100°C y excediendo dicha temperatura.

30 La integridad dimensional es una medida de cuán extensamente cambia una espuma de dimensiones. La espuma polimérica tiene tres dimensiones mutuamente perpendiculares: longitud, anchura y espesor. La longitud y anchura definen una superficie primaria de la espuma, que es una superficie que tiene la mayor superficie específica planar. La superficie específica planar es un área proyectada sobre un plano (es decir, el área definida por la longitud y anchura de una espuma sin tener en cuenta los picos y valles dentro de esa área). La superficie primaria de una espuma tiene una cara apuesta que tiene, ya sea una superficie específica planar igual (es decir, también cuenta como una superficie primaria) o una superficie específica planar menor. Deseablemente, una superficie primaria y la superficie opuesta a la superficie primaria son aproximadamente (o casi) paralelas, o paralelas. El espesor de la

espuma corresponde a la distancia que va desde una superficie primaria a su superficie opuesta, que se extiende perpendicularmente desde la superficie primaria. El espesor puede diferir en diferentes puntos de la superficie primaria. Deseablemente, el espesor de una espuma difiere en 10% o menos, preferiblemente en 5% o menos, en cualquier punto de la superficie primaria.

- 5 Medir la integridad dimensional como una medida de cambio volumétrico en el transcurso de un ensayo de integridad dimensional (DIT, del inglés dimensional integrity test). Llevar a acabo un DIT que implica cortar una muestra de espuma de 12,7 cm de longitud, 10,2 cm de anchura y aproximadamente 2,54 cm de espesor, colocar la muestra de espuma en un horno a una temperatura específica durante una a tres horas y, a continuación, retirarla del horno. Medir la longitud, anchura y espesor de la muestra antes de colocarla en el horno y otra vez tras retirarla del horno, con el fin de calcular el volumen de la muestra de espuma antes y después de ir al horno. Determinar el cambio volumétrico, dividiendo el volumen después del tratamiento en el horno entre el volumen antes del tratamiento en el horno y multiplicándolo por 100%. Usar una nueva muestra de espuma para cada temperatura del horno. Es deseable obtener integridad dimensional a temperaturas elevadas. Por lo tanto, es deseable un pequeño cambio volumétrico en una muestra de espuma, particularmente conforme sube la temperatura del horno. Las espumas poliméricas resultantes de la presente invención (que comprenden SAN y que contienen un IAA) muestran, sorprendentemente, mayor integridad dimensional (menor cambio volumétrico) a temperaturas de 80°C o más, y pueden mostrar mayor integridad dimensional a temperaturas de 90°C o más, incluso a 95°C o más con respecto a espumas similares sin el IAA. En particular, las espumas poliméricas resultantes de la presente invención muestran deseablemente 5% de cambio en volumen o menos a una temperatura de 80°C o superior, preferiblemente de 85°C o superior, más preferiblemente de 90°C o superior, aún más preferiblemente de 100°C o superior. En realizaciones incluso más deseables de espumas poliméricas resultantes de la presente invención, tienen un contenido de celdas abiertas inferior a 30%, preferiblemente de 20% o menos, más preferiblemente de 10% o menos, aún más preferiblemente de 5% o menos y lo más preferible de 1% o menos, mientras muestran un cambio de volumen de 5% o menos, a una temperatura de 80°C o superior, preferiblemente de 85°C o superior, más preferiblemente de 90°C o superior, aún más preferiblemente de 100°C o superior. Medir el cambio de volumen según un DIT.

En contraste con las espumas poliméricas resultantes de la presente invención, la adición de IAA a espumas de poliestireno tienden de hecho a causar que la espuma pierda integridad dimensional, o en el mejor de los casos que permanezca sin cambios en integridad dimensional a temperaturas elevadas. (Véase ejemplos comparativos A y B, a continuación).

- 30 Realizaciones deseables de la espuma resultante de la presente invención, muestran además resistencias a la compresión vertical de 100 kilopascales (kPa) o más, preferiblemente de 200 kPa o más, más preferiblemente de 300 kPa o más, aún más preferiblemente de 400 kPa o más. Medir la resistencia a la compresión vertical según el método ISO 845-95. La resistencia a la compresión vertical es deseable en aplicaciones en las que la espuma polimérica puede experimentar presión contra su superficie primaria, o contra la superficie opuesta a la superficie primaria, a contra ambas. Tales aplicaciones, incluyen aplicaciones de impermeabilización de techos y aplicaciones de subestructuras de carreteras. Mayores resistencias a la compresión vertical, indican que la espuma polimérica puede soportar más presión antes de deformarse.

- Las espumas resultantes de la presente invención tienen, generalmente, un tamaño medio de celdas de 0,5 milímetros (mm) o menos, preferiblemente de 0,3 mm o menos, más preferiblemente de 0,25 mm o menos, y de 0,05 mm o más, preferiblemente de 0,1 mm o más, más preferiblemente de 0,2 mm o más. Determinar el tamaño medio de celdas según el método ASTM D-3576. Las espumas resultantes de la presente invención, pueden tener además una distribución de tamaños de celdas monomodal (es decir, unimodal) o una distribución de tamaños de celdas multimodal (incluyendo bimodal). Una espuma tiene una distribución de tamaños de celdas multimodal, si un gráfico de número de celdas frente a tamaños de celdas (redondeados al 0,01 milímetro más cercano) revela más de un pico (máximo local de dos o más puntos). Una distribución de tamaños de celdas monomodal o unimodal, tal como un gráfico, revela un sólo pico. Medir al menos 100 celdas para establecer un gráfico para determinar si una espuma es o no es multimodal.

Procedimiento

- En general, preparar espumas resultantes de la presente invención formando una composición espumable que contiene una composición polimérica, preferiblemente una composición de polímero termoplástico, que comprende SAN y un IAA (el SAN y el IAA son como se describió antes para la espuma polimérica) y expandir la composición espumable en una espuma polimérica. Las composiciones espumables comprenden típicamente una composición polimérica y un agente de soplado junto con una presión de pre-expansión. Expandir una composición espumable exponiéndola a una presión inferior a la presión de pre-expansión. Los procedimientos de espumación específicos que son adecuados, incluyen procedimientos de espumación acumulativos y procedimientos de extrusión.

- En un procedimiento de perla de espuma expandible, preparar una composición espumable incorporando un agente de soplado en los gránulos de composición polimérica (por ejemplo, impregnando los gránulos de composición polimérica con un agente de soplado bajo presión). La composición polimérica comprende el SAN e IAA. A continuación, expandir los gránulos en un molde para obtener una composición en espuma que comprende una multitud de perlas de espuma expandidas (gránulos) que se adhieren unas con otras para formar una "espuma en

perlas". Los gránulos pueden experimentar algún nivel de espumación antes de la expansión, dentro de un molde, para formar una espuma en perlas. La espuma en perlas tiene una característica red continua de piel polimérica, que corresponde a la superficie de cada perla individual que se extiende por toda la espuma.

5 Los procedimientos de espumación acumulativos comprenden: 1) mezclar un material termoplástico y una composición de agente de soplado para formar una composición polimérica espumable; 2) extrudir la composición polimérica espumable en una zona de retención, mantenida a una temperatura y presión que no permite que la composición polimérica espumable forme espuma; la zona de retención tiene una boquilla que define un orificio que se abre a una zona de menor presión, en la que la composición polimérica espumable forma espuma y una puerta practicable que cierra el orificio de la boquilla; 3) abrir periódicamente la puerta mientras se aplica presión mecánica de manera concurrente y sustancial por medio de un cilindro en movimiento sobre la composición polimérica espumable para expulsarla de la zona de retención a través del orificio de la boquilla a una zona de menor presión, y 10 4) permitir que la composición polimérica espumable expulsada se expanda para formar una espuma. La patente de EE.UU. 4.323.528 describe dicho procedimiento en un contexto de fabricación de espumas poliméricas.

15 Los procedimientos de extrusión son los más deseables. Los procedimientos de extrusión son continuos en oposición a los semi-continuos o por lotes, como es el caso en la espumación acumulativa. Un procedimiento continuo es un método más eficiente de producir espuma polimérica. Un procedimiento de extrusión produce también espuma que está libre de tener una red de piel continua por toda la espuma, como está presente en espumas procedentes de procedimientos de espuma en perlas expandibles. Las espumas producidas mediante procedimientos de espuma en perlas expandibles, tienen una red de pieles poliméricas (pieles de perlas) que define 20 grupos de celdas dentro de la espuma. Tales pieles, son pieles residuales de cada perla de espuma que se expandió para formar la espuma. Las pieles de las perlas se unen para formar una estructura de espuma que comprende múltiples perlas de espuma. Las espumas en perlas tienden a desmenuzarse más fácilmente que las espumas extrudidas, porque se pueden fracturar a lo largo de la red de pieles de las perlas. Las espumas extrudidas están libres de tener red de pieles de perlas, que son características de las espumas de perlas expandidas.

25 En un procedimiento de extrusión preparar una composición espumable, mezclando una composición polimérica que comprende SAN y el IAA (preferiblemente, negro de carbono, grafito, o ambos) en una extrusora a una temperatura lo suficientemente alta como para ablandar la composición polimérica, y luego incorporar mezclando un agente de soplado a una presión de adición suficiente como para impedir la expansión apreciable de la composición polimérica. Es aceptable, ya sea alimentar el IAA directamente a la extrusora o premezclar el IAA con un polímero antes de 30 añadirlo a una extrusora (es decir, formar un compuesto o crear una mezcla madre). Es deseable, enfriar a continuación la composición espumable hasta una temperatura de espumación y luego expulsar la composición espumable, a través de un boquilla a una zona de menor presión que la presión de la adición. Conforme la composición espumable entra en la zona de menor presión, esta se expande para formar la espuma polimérica.

35 Los agentes de soplado están presentes normalmente, en una concentración combinada de 0,001 moles por 100 gramos de polímero a 0,5 moles por 100 gramos de polímero. Los agentes de soplado adecuados para usar en un procedimiento de espumación por extrusión incluyen uno o más de los siguientes: gases inorgánicos tales como dióxido de carbono, argón, nitrógeno y aire; agentes de soplado orgánicos tales como agua, hidrocarburos alifáticos y cíclicos que tienen de uno a nueve átomos de carbono, que incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano y ciclopentano; hidrocarburos alifáticos parcial o totalmente 40 halogenados, que tienen de uno a cinco átomos de carbono, preferiblemente que estén libres de cloro (por ejemplo, difluorometano (HFC-32), perfluorometano, fluoruro de etilo (HFC-161), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 2,2-difluoropropano (HFC-272fb), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)); alcoholes alifáticos que tienen de uno a cinco átomos de carbono tales como metanol, etanol, n-propanol, e isopropanol; compuestos que contienen carbonilo tales como acetona, 2-butanona, y acetaldehído; compuestos que contienen éter tales como dimetil-éter, dietil-éter, metil-etil-éter; compuestos de carboxilato tales como metil-formato, metil-acetato, etil-acetato; agentes de soplado químicos y ácido carboxílico tales como azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonhidrazida, 4,4-oxibenceno-sulfonil-semi-carbazida, p-tolueno-sulfonil-semi-carbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N-N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazino-triazina y bicarbonato de 50 sodio.

El agente de soplado está deseablemente libre de agentes de soplado CFC y HCFC, preferiblemente libres de cualquier agente de soplado clorado. El agente de soplado puede estar libre de agentes de soplado fluorados, y puede estar libre de cualquier agente de soplado halogenado. El presente procedimiento es particularmente 55 adecuado para usar con dióxido de carbono como un agente de soplado, ya sea sólo o en combinación con otro agente de soplado.

La composición polimérica e IAA en la composición espumable, son como se describió antes para la espuma polimérica. De manera similar, la composición espumable puede contener además uno o más aditivos adicionales, como se describe para la espuma resultante de la presente invención. Los intervalos de concentración y tipos de 60 composición polimérica, IAA y aditivos adicionales para la espuma polimérica resultante de la presente invención, se aplican al presente procedimiento con el fin de lograr la espuma resultante de la presente invención (por ejemplo, las

concentraciones relativas al peso total del polímero en la espuma, corresponde al peso total del polímero en la composición espumable para el procedimiento y las concentraciones relativas al peso total de la espuma, corresponde al peso total de la composición espumable para el procedimiento).

5 La integridad dimensional de la presente espuma polimérica a temperaturas elevadas, permite el uso de vapor de agua para producir una expansión secundaria, con el fin de disminuir la densidad de la espuma sin colapsarla. Expandir una espuma expuesta a vapor de agua durante cierto período de tiempo. La expansión por vapor de agua es beneficiosa para lograr densidades inferiores a las que se obtienen fácilmente por extrusión directa (es decir, 23 kg/m³ o menos, 20 kg/m³ o menos, incluso 19 kg/m³ o menos). Incluso a estas bajas densidades, las espumas resultantes de la presente invención pueden lograr valores de conductividad térmica de 33 mW/m²*K o inferiores.

10 **Uso**

La espuma polimérica resultante de la presente invención, es particularmente adecuada para usar como material aislante. A ese respecto, colocar una espuma polimérica resultante de la presente invención entre dos áreas que pueden diferir de temperatura. La espuma polimérica resultante de la presente invención, sirve como una barrera termoaislante entre las dos áreas. La espuma polimérica resultante de la presente invención, es particularmente adecuada para usar como material termoaislante donde el material termoaislante experimenta temperaturas (por ejemplo, temperaturas de uso o servicio) de 85°C o superiores, incluso de 90°C o superiores, incluso de 95°C o superiores, o de 100°C o superiores. La integridad dimensional de la presente espuma polimérica a estas temperaturas, permite que la espuma permanezca mecánicamente en buenas condiciones a tan elevadas temperaturas de uso o servicio.

20 **Ejemplos**

Ejemplo comparativo (Ej. comp.) A₀-A₂: Espuma de PS con negro de horno

Preparar una mezcla polimérica mezclando en seco 100 partes en peso de poliestireno (192.000 Mw con una polidispersidad de aproximadamente 2,3); concentrado de negro de carbono (30% en peso de negro de horno en poliestireno; por ejemplo, Raven® 430 de Columbian Chemicals Company; Raven es una marca registrada de Columbian Chemicals Company); 0,7 partes en peso de hexabromociclododecano; 0,1 partes en peso de talco, y 0,1 partes en peso de estearato de calcio.

La Tabla 1, muestra la cantidad negro de carbono presente en cada Ej. comp. A₀-A₂. Añadir suficiente concentrado de negro de carbono para lograr la apropiada concentración de negro de carbono.

30 Medir la mezcla polimérica en una extrusora de un solo husillo, mezclarla y fundirla a una temperatura de 200-220°C. Añadir al polímero mezclado y fundido 12,3-12,8 partes en peso de una composición de agente de soplado que consiste en 70-73% en peso de HCFC-142b, 20% en peso de cloruro de etilo y 7-10% en peso de dióxido de carbono (porcentaje en peso basado en el peso de la composición de agente de soplado) para formar un gel espumable. Añadir la composición de agente de soplado bajo suficiente presión, por encima de la presión atmosférica, como para impedir la expansión del gel espumable. Enfriar el gel espumable a 115-125°C y extrudirlo a través de una boquilla plana, en condiciones de presión atmosférica para formar una plancha rectangular de espuma.

35 Para el Ej. comp. A₂, expandir con vapor de agua una muestra que contiene 7% en peso de negro de carbono para lograr una densidad de 34,6 kg/m³.

40 Dejar envejecer cada espuma durante 20 días y someterla a un ensayo de integridad dimensional a temperaturas de 74°C, 77°C, 79°C, 82°C y 85°C. La Tabla 1, recoge el cambio volumétrico de cada uno de los Ej. comp. A₀-A₂.

Tabla 1

Ej. comp.	Concentración de negro de carbono (% en peso basado en el peso total del polímero)	Contenido de celdas abiertas (%)	Densidad de la espuma (kg/m ³)	Porcentaje de cambio volumétrico a temperatura				
				74°C	77°C	79°C	82°C	85°C
A ₀	0	0	29,6	2	4	6	12	22
A ₁	7	0	37,6	2	5	6	18	37
A ₂	7	0	34,6	2	4	6	18	32

Ejemplo comparativo (Ej. comp.) B₀-B₂: Espuma de PS con negro térmico

Preparar una mezcla polimérica mezclando en seco 100 partes en peso de poliestireno (192.000 Mw con una polidispersidad de aproximadamente 2,3); un concentrado de negro térmico (50% en peso de negro térmico en poliestireno; por ejemplo, Arosperse 15 de Degussa); 0,9 partes en peso de hexabromociclododecano; 0,1 partes en peso de talco; 0,08 partes en peso de estearato de calcio; y 0,3 partes en peso de polietileno lineal de baja densidad.

5 La Tabla 2, muestra la cantidad negro térmico presente en cada Ej. comp. B₀-B₂. Añadir suficiente concentrado de negro térmico para lograr la apropiada concentración de negro térmico.

10 Medir la mezcla polimérica en una extrusora de un solo husillo, mezclarla y fundirla a una temperatura de 200-220°C. Añadir al polímero mezclado y fundido 12,3-12,8 partes en peso de una composición de agente de soplado que consiste en 71-73% en peso de HCFC-142b, 20% en peso de cloruro de etilo y 5-9% en peso de dióxido de carbono (porcentaje en peso basado en el peso de la composición de agente de soplado) para formar un gel espumable. Añadir la composición de agente de soplado bajo suficiente presión por encima de la presión atmosférica, como para impedir la expansión del gel espumable. Enfriar el gel espumable a 116-120°C y extrudirlo a través de una boquilla plana, en condiciones de presión atmosférica para formar una plancha rectangular de espuma.

15 Para el Ej. comp. B₂, expandir con vapor de agua una muestra que contiene 7% en peso de negro térmico para lograr una densidad de 27,7 kg/m³.

Dejar envejecer cada espuma durante 21 días y someterla a un ensayo de integridad dimensional a temperaturas de 71°C, 77°C y 82°C. La Tabla 2, recoge el cambio volumétrico de cada uno de los Ej. comp. B₀-B₂.

Tabla 2

Ej. comp.	Concentración de negro de carbono (% en peso basado en el peso total del polímero)	Contenido de celdas abiertas (%)	Densidad de la espuma (kg/m ³)	Porcentaje de cambio volumétrico a temperatura		
				71°C	77°C	82°C
B ₀	0	0	31,2	2	4	12
B ₁	7	1	37,3	2	5	18
B ₂	7	0	27,7	2	4	18

20 Los ejemplos comparativos A y B ilustran lo siguiente: 1) la adición de IAA reduce la integridad dimensional de una espuma de PS a temperaturas superiores a aproximadamente 80°C; y 2) todas las espumas de PS muestran cambios volumétricos superiores al 5% a temperaturas superiores a 80°C.

Ejemplo comparativo (Ej. comp.) C- Espuma de SAN sin IAA

25 Preparar una mezcla polimérica mezclando en seco 70 partes en peso de SAN A (15% en peso de AN, Mw = 158.000), y 30 partes en peso de SAN B (15% en peso de AN, Mw = 114.000), 0,1 partes en peso de pirofosfato tetrasódico (TSPP, del inglés tatrasedium pyrophosphate) y 0,24 partes en peso de estearato de bario y 1,1 partes en peso de hexabromociclododecano.

30 Alimentar la mezcla polimérica a la extrusora. Mezclar fundiendo la mezcla polimérica a una temperatura de 200-220°C. Añadir 6,0 partes en peso, por cien partes en peso de SAN de una composición de agente de soplado que consiste en 55% en peso de dióxido de carbono, 25% en peso de agua y 20% en peso de isobutano para formar un gel espumable. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de agente de soplado. Añadir la composición de agente de soplado bajo suficiente presión, por encima de la presión atmosférica como para impedir la expansión del gel espumable. Enfriar el gel espumable a 133°C y extrudirlo a través de una boquilla plana, en condiciones de presión atmosférica para formar una plancha rectangular de espuma (Ej. comp. C). El Ej. comp. C es una espuma de SAN que no contiene IAA. Dejar envejecer la espuma del Ej. comp. C durante 30 días y, a continuación, se somete a un ensayo de integridad dimensional a temperaturas de 86°C, 92°C, 95°C, 98°C y 101°C.

35 La Tabla 3, recoge las propiedades físicas del Ej. comp. C y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. comp. C.

40

Ejemplo (Ej.) 1- Espuma de SAN con grafito

5 Preparar el Ej. 1 de la misma manera que le Ej. comp. C, excepto que la mezcla polimérica incluye 4 partes en peso de concentrado de grafito (una mezcla de 50% en peso de grafito y 50% en peso de poliestireno, disponible con el nombre comercial Cesa-conductivo SL90025506 de Clariant). El Ej. 1 contiene 2% en peso de grafito, basado en el peso de la mezcla polimérica. Someter el Ej. 1 a un ensayo de integridad dimensional de la misma manera que en el Ej. comp. C

La Tabla 3, recoge las propiedades físicas del Ej. 1 y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. 1.

Ej. 2- Espuma de SAN con negro de carbono

10 Preparar el Ej. 2 de la misma manera que el Ej. comp. C, excepto que la mezcla polimérica incluye 8 partes en peso de concentrado de negro de carbono (50% en peso de negro térmico (por ejemplo, Arospere-15 de Degussa) y 50% en peso de polietileno, (índice de fluidez en masa fundida de 1,8, por ejemplo, PE-620i disponible de The Dow Chemical Company)). El Ej. 2 contiene 4% en peso de negro térmico, basado en el peso de la mezcla polimérica. Someter el Ej. 2 a un ensayo de integridad dimensional de la misma manera que en el Ej. comp. C

15 La Tabla 3, recoge las propiedades físicas del Ej. 2 y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. 2.

Ej. 3- Espuma de SAN expandida por vapor de agua con grafito

Preparar una espuma equivalente a la del Ej. 1 y, a continuación, aplicar vapor de agua a la espuma para reducir más la densidad de la espuma a 23,4 kg/m³.

La Tabla 3 recoge las propiedades físicas del Ej. 3.

20

Tabla 3

	Ej. comp. C	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
IAA	ninguno	2% en peso de grafito	4% en peso de negro térmico	2% en peso de grafito
Espesor (mm)	30	21	22	17
Densidad sin piel (kg/m ³)	28,1	32,7	29,8	23,4
Tamaño de celdas (mm)	0,34	0,11	0,28	0,11
Contenido de celdas abiertas (%)	Inferior a 20	Inferior a 20	Inferior a 20	Inferior a 20
Resistencia a la compresión vertical (kPa)	311	400	261	143
Conductividad térmica a largo plazo (mW/m*K)	32,6	30	32	32,6
% de cambio volumétrico en DIT a 86°C	1,7	0,2	0,7	No medido
% de cambio volumétrico en DIT a 92°C	2,1	1,1	0,6	No medido
% de cambio volumétrico en DIT a 95°C	2,3	0,8	1,2	No medido
% de cambio volumétrico en DIT a	7,3	0,5	1,2	No medido

98C				
% de cambio volumétrico en DIT a 101°C	No medido	8,7	2,7	No medido

5 Ej. comp. C, Ej. 1 y Ej. 2 ilustran que la inclusión de grafito o negro de carbono, mejora la integridad dimensional de una espuma de SAN a temperaturas elevadas. Ej.1 y Ej. 2 muestran un cambio volumétrico en cada una de las temperaturas del ensayo de integridad dimensional inferior al del Ej. comp. C. La diferencia primordial entre los ejemplos y el ejemplo comparativo es la presencia de IAA.

Ej. 1 y Ej. 2 ilustran además que las espumas de SAN con IAA muestran una integridad dimensional a temperaturas elevadas, dramáticamente superior a la de la espuma de PS, ya sea con o sin IAA (comparar los resultados de las Tablas 1, 2 y 3).

10 El Ej. 3 ilustra un ejemplo de la presente invención que ha sido expandido exitosamente con vapor de agua, para formar una espuma de menor densidad resultante de la presente invención.

Estos ejemplos y los ejemplos comparativos proporcionan ilustraciones con un agente de soplado libre de halógeno.

Ej. comp. D - Espuma de SAN usando HFC-134a sin IAA

15 Preparar una mezcla polimérica mezclando en seco 50 partes en peso de SAN A (15% en peso de AN, Mw = 144.000), y 50 partes en peso de SAN B (15% en peso de AN, Mw = 118.000), 0,95 partes en peso de hexabromociclododecano y 0,55 partes en peso por cien (pph, del inglés parts per hundred) de un paquete de aditivo que comprende 0,15 pph de estearato de bario, 0,3 pph de polietileno y 0,10 pph de talco, basándose pph en 100 partes en peso de polímero.

20 Alimentar la mezcla polimérica a una extrusora. Mezclar fundiendo la mezcla polimérica a una temperatura de 200-220°C. Añadir 9,5 partes en peso, por cien partes en peso, de mezcla polimérica de una composición de agente de soplado que consiste en 16% en peso de dióxido de carbono, 10% en peso de agua y 74% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) para formar un gel espumable. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de agente de soplado. Añadir la composición de agente de soplado bajo suficiente presión, por encima de la presión atmosférica como para impedir la expansión del gel espumable. Enfriar el gel espumable a 129°C y extrudirlo a través de una boquilla plana, en condiciones de presión atmosférica para formar una plancha rectangular de espuma (Ej. comp. D). El Ej. comp. D es una espuma de SAN que no contiene IAA. Dejar envejecer el Ej. comp. D durante 21 días y, a continuación, someterlo a un ensayo de integridad dimensional a temperaturas de 74°C, 79°C, 85°C, 91°C y 96°C.

La Tabla 4, recoge las propiedades físicas y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. comp. D.

Ej. 4- Espuma de SAN usando HFC-134a con IAA (negro térmico)

30 Repetir el Ej. comp. D excepto que se añade 8% en peso de concentrado de negro térmico (por ejemplo, 50% en peso de Arosperse-15 de Degussa en poliestireno) a la extrusora, mientras que se mezcla fundiendo la mezcla polimérica con el fin de obtener el Ej. 4.

Someter el Ej. 4 al mismo ensayo de integridad dimensional como en el Ej. comp. D. La Tabla 4, recoge las propiedades físicas y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. 4.

35 **Tabla 4**

	Ej. comp. D	Ej. 4
IAA	Ninguno	4% en peso de negro térmico
Espesor (mm)	25	25
Densidad (kg/m ³)	32,0	34,1
Tamaño de celdas (mm)	0,28	0,26
Contenido de celdas abiertas (%)	3,3	2,5
Resistencia a la compresión vertical (kPa)	282	270

	Ej. comp. D	Ej. 4
% de cambio volumétrico en DIT a 74°C	0,6	0,2
% de cambio volumétrico en DIT a 79°C	1,3	0,1
% de cambio volumétrico en DIT a 85°C	2,7	0,8
% de cambio volumétrico en DIT a 91°C	5,9	1,0
% de cambio volumétrico en DIT a 96°C	14,8	6,9

Una comparación de los resultados de la Tabla 4 para el Ej. comp. D y el Ej. 4, proporciona otra ilustración del efecto sinérgico de IAA con SAN, en lograr mayor integridad dimensional a temperaturas elevadas. Esta ilustración incluye la presencia de agente de soplado fluorado en la espuma.

5 Ej. 5- Espuma de mezcla de SAN/PS con grafito

Preparar una mezcla polimérica mezclando en seco 80 partes en peso de SAN A (15% en peso de AN), y 20 partes en peso de poliestireno, 0,1 partes en peso de pirofosfato tetrasódico (TSPP) y 0,24 partes en peso de estearato de bario y 1,1 partes en peso de hexabromociclododecano. La concentración total de AN es de aproximadamente 12% en peso, del peso total del polímero. Añadir a la mezcla polimérica 0,6 partes en peso de concentrado de grafito (una mezcla de 50% en peso de grafito y 50% en peso de poliestireno, disponible bajo el nombre comercial CesaTM - conductive SL90025506 de Clariant) para lograr una concentración de grafito de 0,3% en peso basado en el peso del polímero

Alimentar la mezcla polimérica a la extrusora. Mezclar fundiendo la mezcla polimérica a una temperatura de 200-220°C. Añadir 6,6 partes en peso, por cien partes en peso, de una composición de agente de soplado que consiste en 52% en peso de dióxido de carbono, 18% en peso de agua y 30% en peso de isobutano para formar un gel espumable. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de agente de soplado. Añadir la composición de agente de soplado bajo suficiente presión, por encima de la presión atmosférica como para impedir la expansión del gel espumable. Enfriar el gel espumable a 133°C y extruirlo a través de una boquilla plana, en condiciones de presión atmosférica para formar una plancha rectangular de espuma (Ej. 5). El Ej. 5 es una espuma de SAN/PS que contiene 0,3% en peso de grafito. Dejar envejecer el Ej. 5 durante 30 días y, a continuación, someterlo a un ensayo de integridad dimensional a temperaturas de 82°C, 91°C, 94°C, 97°C y 100°C.

La Tabla 5, recoge las propiedades físicas del Ej. 5 y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. 5.

Ej. 6- Espuma de mezcla de SAN/PS con grafito

Repetir el Ej. 5 pero con 4% en peso de concentrado de grafito para lograr una espuma con 2% en peso de grafito, basado en el peso del polímero. La Tabla 5, recoge las propiedades físicas del Ej. 6 y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. 6.

Tabla 5

	Ejemplo 5	Ejemplo 6
IAA	0,3% en peso de grafito	2% en peso de grafito
Espesor (mm)	20	17
Densidad sin piel (kg/m ³)	27,0	29,9
Tamaño de celdas (mm)	0,15	0,11
Contenido de celdas abiertas (%)	0,9	19
Resistencia a la compresión vertical (kPa)	354	382

	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Conductividad térmica a largo plazo (mW/m ² K)	32,0	31,3
% de cambio volumétrico en DIT a 82°C	0,4	-0,1
% de cambio volumétrico en DIT a 91°C	-0,1	0,7
% de cambio volumétrico en DIT a 94°C	1,2	0,1
% de cambio volumétrico en DIT a 97°C	2,5	0,7
% de cambio volumétrico en DIT a 100°C	2,2	1,6

Los ejemplos 5 y 6 ilustran espumas resultantes de la presente invención, que comprenden una mezcla de SAN y poliestireno con un contenido de AN de aproximadamente 12% en peso basado en el peso del polímero y que contiene grafito. De manera notable, tanto el Ejemplo 5 como el Ejemplo 6, muestran un cambio volumétrico inferior a 5% en el DIT a temperaturas superiores a 80°C, o incluso a 100°C.

Ej. comp. E – 4,1% en peso de AN sin agente atenuante de infrarrojos

Preparar una mezcla polimérica mezclando en seco 15 partes en peso de SAN (27% en peso de AN, Mw de 83.000), y 85 partes en peso de poliestireno (145.000 de Mw y 3,4 de polidispersidad), 0,24 pph de estearato de bario, 0,4 pph de concentrado azul de cobre, 0,4 pph de polietileno lineal de baja densidad, basándose pph en 100 partes en peso de polímero.

Alimentar la mezcla polimérica a la extrusora. Mezclar fundiendo la mezcla polimérica a una temperatura de 200°C. Añadir 5,9 partes en peso, por cien partes en peso, de mezcla polimérica de una composición de agente de soplado que consiste en 59% en peso de dióxido de carbono, 26% en peso de isobutano y 15% en peso de agua para formar un gel espumable. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de agente de soplado. Añadir la composición de agente de soplado bajo suficiente presión, por encima de la presión atmosférica como para impedir la expansión del gel espumable. Enfriar el gel espumable a 125°C y extrudirlo a través de una boquilla plana, en condiciones de presión atmosférica para formar una plancha rectangular de espuma (Ej. comp. E). El Ej. comp. E es una espuma de SAN que contiene 4,1% en peso de AN relativo al peso del polímero y no contiene IAA. Dejar envejecer el Ej. comp. E durante 21 días y, a continuación, someterlo a un DIT a temperaturas de 83°C, 86°C, 89°C, 92°C y 95°C.

La Tabla 6, recoge las propiedades físicas y los resultados del ensayo de integridad dimensional para el Ej. comp. E.

Tabla 6

	Ej. comp. E	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
IAA	ninguno	2% en peso de negro de carbono	4% en peso de negro de carbono	3% en peso negro de carbono y 0,5% en peso de grafito UF-1	1% en peso negro de carbono y 1,5% en peso de grafito UF-1	2% en peso de grafito Timrex 98/1
Espesor (mm)	25	27	24	27	24	23
Densidad sin piel (kg/m ³)	29,9	32,4	34,1	34,9	36,7	37,9
Tamaño de celdas (mm)	0,27	0,32	0,19	0,18	0,34	0,11

ES 2 388 687 T3

	Ej. comp. E	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Contenido de celdas abiertas (%)	0,3	1,4	0	9,5	0,1	19,2
Resistencia a la compresión vertical (kPa)	407	538	531	554	482	493
Conductividad térmica a largo plazo (mW/m*K)	33,1	30,7	29,2	31,1	31,2	29,6
% de cambio volumétrico en DIT a 83°C	0,6	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2
% de cambio volumétrico en DIT a 86°C	NM*	0,6	1,1	0,7	NM*	NM*
% de cambio volumétrico en DIT a 89°C	2,5	2,9	2,7	2,1	-0,1	0,4
% de cambio volumétrico en DIT a 92°C	6,4	4,2	4,1	5,8	0,3	1,7
% de cambio volumétrico en DIT a 95°C	15	7,8	11	7,3	-0,4	2,7

NM*: significa no medido.

Ejemplos 7-11: 4% en peso de espuma de AN con agentes atenuantes de infrarrojos

Preparar los Ejemplos 7-11 de una manera similar al Ej. comp. E con los siguientes cambios:

5 Ej. 7: usar 5,1 pph de agente de soplado que consiste en 59% en peso de dióxido de carbono, 29% en peso de isobutano y 12% de agua; usar 0,15 pph de estearato de bario y sin concentrado azul de cobre; y como un atenuante de infrarrojos incluir 2 pph de negro de carbono (THERMAX™ N991, THERMAX es una marca registrada de Cancarb Limited Corporation, Canada).

Ej. 8: igual que el Ej. 7 excepto que incluye 4 pph del negro carbono como el atenuante de infrarrojos.

10

Ej. 9: igual que el Ej. 7 excepto que incluye 3 pph del negro carbono y 0,05 pph de grafito (UF 198C de Graphit Kropfmuehl Ag) como el atenuante de infrarrojos.

Ej. 10: igual que el Ej. 9 excepto que incluye 1 pph del negro carbono y 1,5 pph del grafito como el atenuante de infrarrojos.

15 Ej. 11: igual que el Ej. 7 excepto que incluye 2 pph de grafito (TIMREX™ GA 98/10, TIMREX es una marca registrada de Timcal SA Corporation) como el atenuante de infrarrojos.

Las propiedades de la espuma, incluyendo los resultados de los ensayos de integridad dimensional, están en la Tabla 6 con los del Ej. comp. E.

20 Los Ejemplos 7-11 ilustran el aumento sorprendente de la estabilidad dimensional, tras la inclusión de un agente atenuante de infrarrojos en espumas poliméricas que contienen tan sólo 4,1% en peso de acrilonitrilo (AN).

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** El uso de un agente atenuante de infrarrojos, para proporcionar una integridad dimensional mejorada a temperaturas elevadas en la producción de una espuma polimérica extrudida, que comprende una composición polimérica que tiene celdas definidas en la misma, en el que la composición polimérica contiene polímero de estireno-acrilonitrilo, y la cantidad de acrilonitrilo polimerizado en la composición polimérica es de uno por ciento en peso o más, basado en el peso de la composición polimérica.
- 2.** El uso según la reivindicación 1, en el que el agente atenuante de infrarrojos se selecciona de negros de carbono y grafitos.
- 3.** El uso según la reivindicación 1, en el que el agente atenuante de infrarrojos es un negro de carbono.
- 10 **4.** El uso según la reivindicación 1, en el que la espuma tiene un contenido de celdas abiertas inferior a 30% según el método ASTM D6226-05.
- 5.** El uso según la reivindicación 1, en el que la cantidad de acrilonitrilo en la composición polimérica es de cincuenta por ciento en peso o menos, basado en el peso de la composición polimérica.
- 15 **6.** El uso según la reivindicación 1, en el que la cantidad de acrilonitrilo en la composición polimérica es de cuatro a veinte por ciento en peso, basado en el peso de la composición polimérica.
- 7.** El uso según la reivindicación 1, en el que la composición polimérica contiene una mezcla de estireno-acrilonitrilo y poliestireno.
- 8.** El uso según la reivindicación 1, en el que la espuma tiene una densidad de 33 kilogramos por metro cúbico o menos.
- 20 **9.** El uso según la reivindicación 1, en el que todos los polímeros en la composición polimérica tienen un peso molecular medio ponderal inferior a 1.000.000.
- 10.** El uso según la reivindicación 1, en el que la espuma polimérica tiene una conductividad térmica de 32 milivatios por metro por grado Kelvin o menos.
- 25 **11.** El uso según la reivindicación 1, en el que la espuma polimérica tiene una resistencia a la compresión vertical de 100 kilopascales o más, según el método de ensayo ISO 845-95.
- 12.** El uso según la reivindicación 1, en el que el acrilonitrilo está presente en una cantidad de cuatro por ciento en peso o más y de veinte por ciento en peso o menos, y el agente atenuante de infrarrojos se selecciona de negro de carbono y grafito, y está presente en una concentración de uno por ciento en peso o más y de diez por ciento en peso o menos, basándose los porcentajes en peso, en el peso total del polímero.
- 30 **13.** El uso según la reivindicación 1, que comprende formar una composición espumable que contiene una composición polimérica, que contiene copolímero de estireno-acrilonitrilo y un agente atenuante de infrarrojos, y expandir la composición espumable para formar una espuma polimérica, en el que la cantidad de acrilonitrilo polimerizado en la composición polimérica es de uno por ciento o más, basado en el peso de la composición polimérica, y en el que el procedimiento, es un procedimiento de extrusión en el que la composición polimérica experimenta una presión de extrusión dentro de una extrusora y una presión inferior a la presión de extrusión, posterior a la extrusión en la extrusora y donde la expansión de la composición espumable ocurre tras extrudir la composición espumable de la extrusora.
- 35 **14.** El uso según la reivindicación 13, en el que la composición espumable comprende un agente de soplado que contiene dióxido de carbono.
- 40 **15.** El uso según la reivindicación 13, en el que la composición espumable comprende un agente de soplado que contiene agua.