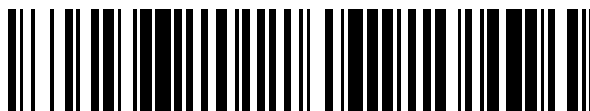


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 648**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010** **E 10711113 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2411458**

54 Título: **Espuma polimérica que contiene alúmina bohemita**

30 Prioridad:

27.03.2009 US 163891 P

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

30.09.2014

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

VO, VAN-CHAU

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 500 648 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 polimérica que contiene alúmina bohemia

Antecedentes de la invención

Declaración de Referencia Cruzada

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. n° 61/163.891, presentada el 27 de marzo de 2009, cuyo contenido íntegro se incorpora a la presente memoria por referencia.

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a espuma polimérica y a un procedimiento para preparar la espuma polimérica.

Descripción de la Técnica Relacionada

- 10 La espuma polimérica aislante térmica es común hoy en día en el mundo. Las láminas de espuma polimérica aislante térmica están disponibles en la mayoría de los centros de suministro para la aplicación en edificios estructurales. Los costes energéticos actuales y el deseo de los consumidores de casas más confortables dirigen continuamente el desarrollo de espumas poliméricas aislantes térmicas más deseables. Un objetivo principal es reducir la conductividad térmica a través de la espuma polimérica.

- 15 La inclusión de un atenuador de radiación infrarroja en la espuma polimérica es un medio de disminuir la conductividad térmica a través de la espuma. Los atenuadores de radiación infrarroja en la espuma polimérica inhiben la penetración de energía infrarroja a través de la espuma y por lo tanto ayudan a retener el calor en un lado de la espuma. Los atenuadores de radiación infrarroja comunes incluyen negro de humo, grafito y dióxido de titanio (TiO_2). Sin embargo, cada uno de estos atenuadores de radiación infrarroja crea desafíos en la fabricación de la
20 espuma polimérica aislante térmica deseable.

- El negro de humo, grafito y dióxido de titanio (TiO_2) tienen todos tamaños de partículas de aproximadamente 1 micrómetro o menor. Los aditivos en partículas de este tamaño actúan como agentes de nucleación durante la fabricación de la espuma polimérica. Con un peso de carga dado, un aditivo con dicho tamaño de partículas pequeño y superficie específica grande proporciona una multitud de sitios de nucleación, cada uno de los cuales
25 puede inducir la formación de una celda durante la expansión de la espuma. Como resultado, el negro de humo, grafito y TiO_2 promueven todos la formación de tamaños de celdas pequeños. Los tamaños de celdas pequeños no son convenientes en el procedimiento para hacer espuma aislante térmica porque los tamaños pequeños de celdas conducen a una densidad alta de la espuma, lo cual se convierte en económicamente desfavorable. En relación con esto, es conveniente un atenuador de radiación infrarroja que tenga un tamaño de partículas mayor. Con el mismo
30 peso de carga, un aditivo que tenga un tamaño mayor proporciona menos sitios de nucleación que un aditivo de tamaño menor. Además, las cargas de tamaño de partículas mayor pueden promover estructuras de celdas abiertas en la espuma polimérica. Una partícula que tiene un tamaño mayor que la pared de celda entre celdas puede producir una rotura de la pared entre celdas y promover la estructura de celdas abiertas a lo largo de la espuma, lo cual tampoco es conveniente para la espuma aislante térmica. Las paredes de las celdas de la espuma polimérica
35 aislante térmica son en general de 0,8 a 3 micrómetros de grosor.

- El negro de humo y el grafito tienen un color característico negro o gris. Estos aditivos actúan como pigmentos que hacen que la espuma polimérica que contiene negro de humo y grafito sea negra o gris. Esto puede no ser conveniente si se desea tener un color distinto del negro o el gris, porque es difícil modificar mucho el color de la
40 espuma negra o gris por adición de otros pigmentos. Algunos consumidores pueden desear espuma blanca por su aspecto de limpio. Algunos fabricantes pueden desear espuma aislante térmica que puedan pigmentar hasta un determinado color representativo de sus productos, un color que no es gris o negro. El negro de humo y el grafito se convierten en aditivos inconvenientes en estas situaciones.

- El dióxido de titanio (TiO_2) es de color blanco y por lo tanto no tiene el desafío del color negro y gris del negro de humo y el grafito. Sin embargo, el dióxido de titanio tiene un tamaño de partículas pequeño que promueve la
45 nucleación. Además, el dióxido de titanio es un pigmento blanco tan eficaz que también hace difícil darle a la espuma un color particular que no sea blanco, porque el TiO_2 deslava el color del pigmento que no es blanco.

- Es conveniente encontrar un aditivo aislante térmico para la espuma polimérica que no actúe como un agente de nucleación tanto como lo hace el negro de humo, grafito y TiO_2 , y que permita todavía la formación de espuma de
50 celdas cerradas. Además, es conveniente encontrar dicho aditivo aislante térmico que tenga efecto mínimo en el color de la espuma polimérica y que interfiera mínimamente con el uso de pigmentos en la coloración de la espuma polimérica.

Breve resumen de la invención

La presente invención resuelve uno o más problemas asociados con proporcionar una espuma polimérica que contenga un aditivo aislante térmico que no actúe como un agente de nucleación tanto como el negro de humo,

grafito y TiO_2 , pero que permita la formación de espuma de celdas cerradas a la vez que tenga un efecto mínimo en el color de la espuma polimérica y que interfiera mínimamente con el uso de pigmentos en la coloración de la espuma polimérica.

La presente invención es el resultado de explorar la alúmina bohemita como un aditivo en la espuma polimérica. La alúmina bohemita se usa típicamente como un catalizador en aplicaciones tales como catalizadores químicos, capas intermedias de catalizadores de automoción, aglutinantes y soporte de catalizadores y para usar como compuestos abrasivos y de pulido de sol-gel. De forma inesperada y sorprendente, la alúmina bohemita actúa como un aditivo aislante térmico en la espuma polimérica. Además, la alúmina bohemita no produce tamaños de celdas indeseablemente pequeños y tiene un tamaño de partículas mayor que el negro de humo, pero permite la formación de espuma de celdas cerradas. La alúmina bohemita también tiene un efecto mínimo en el color de la espuma polimérica y tiene poco efecto en la pigmentación de la espuma polimérica.

En un primer aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar una espuma polimérica que comprende las siguientes etapas: (a) proporcionar una composición de polímero espumable que comprende un agente de soplado disperso en una matriz de polímero, teniendo la matriz de polímero una temperatura de reblandecimiento; y (b) exponer la composición de polímero espumable mientras está a una temperatura de o superior a la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero a un entorno que tiene una presión baja suficiente para hacer que la composición de polímero espumable se expanda en una espuma polimérica; en donde la composición de polímero espumable comprende además alúmina bohemita dispersa en la matriz de polímero, y en donde más de 50 por ciento en peso de los polímeros en la matriz de polímero son polímeros termoplásticos seleccionados de polímeros olefínicos, homopolímeros aromáticos de alqueno y copolímeros que comprenden tanto componentes olefínicos como aromáticos de alqueno.

Algunas realizaciones convenientes del primer aspecto pueden tener una cualquiera o cualquier combinación de más de una de las siguientes características adicionales: la alúmina bohemita está presente en la matriz de polímero en una concentración en el intervalo de 0,1 a 30 por ciento en peso basado en el peso de la matriz de polímero; la alúmina bohemita tiene una concentración de nitrato menor de 3,0 por ciento en peso; 50% en peso de todos los polímeros en la matriz de polímero son polímeros aromáticos de alqueno; al menos 95 por ciento en peso de todos los polímeros de la matriz de polímero se seleccionan de homopolímero de poliestireno y copolímeros estirénicos; el agente de soplado comprende dióxido de carbono; el agente de soplado comprende dióxido de carbono y al menos uno de isobutano y agua; y la espuma polimérica tiene un contenido de celdas abiertas de 5 por ciento o menos.

En un segundo aspecto, la presente invención es la espuma polimérica que comprende una matriz de polímero que define una pluralidad de celdas dispersas en la misma y que comprende además alúmina bohemita dispersada dentro de la matriz de polímero, y en donde más de 50 por ciento en peso de los polímeros en la matriz de polímero son polímeros termoplásticos seleccionados de polímeros olefínicos, homopolímeros aromáticos de alqueno y copolímeros que comprenden tanto componentes olefínicos como aromáticos de alqueno.

Algunas realizaciones convenientes del segundo aspecto pueden tener además una cualquiera o cualquier combinación de más de una de las siguientes características: la espuma polimérica es espuma polimérica extruida que carece de una red de revestimientos de polímero que definen perlas de espuma; la alúmina bohemita está presente en una concentración en el intervalo de 0,1 a 30 por ciento en peso basado en el peso de polímero total en la matriz de polímero; la alúmina bohemita está presente en una concentración en el intervalo de 0,5 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición de polímero; la alúmina bohemita tiene una concentración de nitrato menor que 3 por ciento en peso; más de 50 por ciento en peso de todos los polímeros en la matriz de polímero son polímeros aromáticos de alqueno; el polímero aromático de alqueno se selecciona de homopolímero de poliestireno y copolímeros estirénicos; y la espuma polimérica tiene un contenido de celdas abiertas de 5 por ciento o menos.

El procedimiento de la presente invención es útil para preparar la espuma polimérica de la presente invención. La espuma de la presente invención es útil como un material aislante térmico.

Descripción detallada de la invención

Todos los intervalos de la presente memoria incluyen los puntos finales salvo que se indique otra cosa.

ASTM se refiere a la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales; ISO se refiere a la Organización internacional de normalización. EN se refiere a norma europea. DIN se refiere a Deutsches Institute für Normung e.V. Los métodos de ensayo ASTM, ISO, EN y DIN aluden al método como el año en el sufijo con guion del número de método o, si no hay sufijo con guion, al método más reciente publicado antes de la fecha de prioridad del presente documento.

En el procedimiento de la presente invención, se proporciona una composición de polímero espumable que comprende un agente de soplado disperso en una matriz de polímero.

El agente de soplado puede ser cualquier composición de agente de soplado adecuada para usar en la preparación de la espuma polimérica ahora o en el futuro. Por ejemplo, el agente de soplado puede ser uno cualquiera o

cualquier combinación de más de un agente de soplado seleccionado de un grupo que consiste en: 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 1 a 9 carbonos, que incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano y ciclopentano; alcanos y alquenos completa o parcialmente halogenados que tienen de 1 a 5 carbonos, preferiblemente que están exentos de cloro (p. ej., 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 1 a 5 carbonos, tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; compuestos que contienen grupo carbonilo, tales como acetona, 2-butanona y acetaldehído; compuestos que contienen grupo éter, tales como éter dimetilico, éter dietílico, éter de etilo y metilo; compuestos tipo carboxilatos, tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo; agentes de soplado químicos y tipo ácido carboxílico, tales como azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfo-hidrazida, 4,4-oxibencenosulfonil-semi-carbazida, p-tolueno-sulfonil-semi-carbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazino triazina y bicarbonato de sodio.

En una realización conveniente, el agente de soplado se selecciona del grupo que consiste en dióxido de carbono, hidrocarburos que tienen de 1 a 5 carbonos y agua. El agente de soplado puede contener dióxido de carbono, dióxido de carbono y agua, dióxido de carbono y uno o más de los hidrocarburos, o dióxido de carbono con agua y uno o más de los hidrocarburos. Un hidrocarburo particularmente conveniente para usar como el, o como uno de los hidrocarburos es el isobutano. Ejemplos particulares de esta realización deseable contienen 40-100% en peso de dióxido de carbono, 0-60% en peso de isobutano y 0-20% en peso de agua, con el % en peso basado en el peso total de agente de soplado.

Otro agente de soplado particularmente conveniente es el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a). El HFC-134a se puede incluir en las realizaciones convenientes que contienen dióxido de carbono y opcionalmente agua y opcionalmente uno o más hidrocarburos (en particular isobutano). Otra combinación de agentes de soplado conveniente incluye dióxido de carbono en una concentración de 10-90% en peso, dióxido de carbono en una concentración de 0-50% en peso, isobutano en una concentración de 0-60% en peso, etanol en una concentración de 0-50% en peso y agua en una concentración de 0-20% en peso, con el % en peso basado en el peso total de agente de soplado.

El agente de soplado en general está presente en la composición de polímero espumable en una concentración de 0,05 a 0,35, preferiblemente de 0,08 a 0,25, y lo más preferiblemente de 0,10 a 0,20 moles por 100 gramos de polímero en la matriz de polímero.

La matriz de polímero es una fase continua que comprende uno o una combinación de más de un polímero. Más de 50 por ciento en peso de los polímeros en la matriz de polímero son polímeros termoplásticos. Los polímeros termoplásticos dan cuenta de 70 por ciento en peso (% en peso), 80% en peso, 90 % en peso o incluso 100% en peso de los polímeros en la matriz de polímero. Los polímeros termoplásticos adecuados incluyen polímeros olefínicos, homopolímeros aromáticos de alqueno y copolímeros que comprenden tanto componentes olefínicos como aromáticos de alqueno. Los ejemplos de polímeros olefínicos adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de etileno y propileno.

De forma conveniente, la matriz de polímero comprende uno o más de un polímero aromático de alqueno. El polímero aromático de alqueno es, de forma conveniente, 50% en peso o más, preferiblemente 70% en peso o más y puede ser 80% en peso o más, 90% en peso o más, 95% o más e incluso puede ser 100% en peso de todos los polímeros en la matriz de polímero. Un polímero aromático de alqueno es un polímero que contiene monómeros aromáticos de alqueno polimerizados en la estructura de polímero. El polímero aromático de alqueno puede ser homopolímeros, copolímeros o mezclas de homopolímeros y copolímeros. Los copolímeros aromáticos de alqueno pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros alternantes, copolímeros de bloques o cualquier combinación de los mismos, y pueden ser lineales, ramificados o una mezcla de los mismos.

Los polímeros estirénicos son polímeros aromáticos de alqueno particularmente convenientes. Los polímeros estirénicos tienen monómero estireno polimerizado en la cadena principal de polímero e incluyen homopolímero de estireno, copolímero y mezclas de los mismos. Las espumas poliméricas que comprenden más de 50% en peso de polímeros estirénicos son espuma de poliestireno extruido, o XPS. La espuma de la presente invención es de forma conveniente espuma XPS.

De forma conveniente, el homopolímero estirénico para usar en la presente invención tiene un peso molecular medio ponderado (M_w) en un intervalo de 100.000 a 500.000 gramos por mol, preferiblemente de 130.000 a 400.000 gramos por mol. La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) está en el intervalo de 1,0 a 10,0 y preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5,0, y lo más preferiblemente de 2,0 a 4,0.

Los ejemplos de copolímeros estirénicos adecuados para la presente invención incluyen copolímeros de estireno con uno o más de los siguientes: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido itacónico,

acrilonitrilo, anhídrido maleico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de metilo, acetato de vinilo y butadieno.

El copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) es un polímero aromático de alqueno particularmente conveniente para usar en la presente invención, debido a su facilidad de fabricación y disponibilidad de los monómeros. El copolímero de SAN puede ser un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio, y puede ser lineal o ramificado. SAN proporciona mayor solubilidad en agua que el homopolímero de poliestireno, facilitando así el uso de un agente de soplado acuoso. SAN también tiene mayor temperatura de distorsión por calor que el homopolímero de poliestireno, lo que proporciona una espuma que tiene una temperatura de uso mayor que la espuma de homopolímero de poliestireno. Las realizaciones convenientes del presente procedimiento usan composiciones de polímero que comprenden, incluso que consisten en SAN. El polímero aromático de alqueno, incluso la propia matriz de polímero puede comprender o consistir en una mezcla de polímeros de SAN con otro polímero tal como homopolímero de poliestireno.

De forma conveniente, el SAN para usar en la presente invención tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) en un intervalo de 50.000 a 300.000 gramos por mol, preferiblemente de 100 a 200.000 gramos por mol. La distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) está de forma conveniente en un intervalo de 1,0 a 10, preferiblemente en un intervalo de 1,2 a 5,0 y lo más preferiblemente en un intervalo de 1,5 a 3,0.

La composición de polímero espumable comprende además alúmina bohemita dispersa dentro de la matriz de polímero. La alúmina bohemita es un mineral de óxido de aluminio-hidróxido que es dimorfo con diásporo. Los cristallitos de alúmina bohemita son de forma de hoja o rectangular y la forma se caracteriza por una relación de dimensiones alta. La alúmina bohemita tiene tamaños de cristallitos de 2 a 200 nanómetros (nm). La alúmina bohemita para usar en la presente invención puede tener un tamaño de cristallito (diámetro) de 2 nm o mayor, incluso 6 nm o mayor, y tiene un tamaño de cristalización de 200 nm o menor, y puede tener un tamaño de 100 nm o menor, incluso 60 nm o menor. La alúmina bohemita se usa típicamente como un catalizador en aplicaciones tales como catalizadores químicos, capas intermedias de catalizadores de automoción, aglutinantes y soportes de catalizadores y para usar como compuestos abrasivos y de pulido de sol-gel, agentes viscosificadores y agentes antideslizantes (véase, por ejemplo, la descripción de alúmina bohemita HiQ® de BASF en http://www.catalysts.basf.com/main/process/adsorbents/alumina_based_adsorbent_technologies/hiq_boehmite_alumina.be).

La alúmina bohemita puede estar orgánicamente modificada y puede contener una alta concentración de nitrato como resultado de ser preparada o sintetizada con ácido nítrico. La alúmina bohemita tiene de forma conveniente un contenido de nitrato de 3,0% en peso o menos, basado en el peso total de alúmina bohemita, con el fin de asegurar que tiene estabilidad química y térmica adecuada para temperaturas de 180°C o superiores, que son posibles en procedimientos de espumado por extrusión. Cuando el contenido de nitrato supera 3,0%, se puede producir la descomposición de alúmina bohemita a temperaturas elevadas y producir amarilleamiento en la espuma polimérica.

Sorprendentemente, la investigación que conduce a la presente invención ha descubierto que la alúmina bohemita actúa como un atenuador de radiación infrarroja en la espuma polimérica pero sin tener el efecto de nucleación fuerte y perjudicial del negro de humo, grafito y dióxido de titanio. Además, la alúmina bohemita sorprendentemente tiene poco efecto en la pigmentación de la espuma polimérica, a diferencia del negro de humo, grafito y dióxido de titanio.

La composición de polímero espumable contiene de forma conveniente al menos 0,1% en peso de alúmina bohemita basado en el peso de la matriz de polímero, con el fin de lograr la atenuación de radiación infrarroja eficaz en la espuma polimérica resultante. Preferiblemente, la alúmina bohemita está presente en una concentración de 0,2% en peso o más, más preferiblemente en una concentración de 0,5% en peso o más, basado en el peso de la matriz de polímero, con el fin de lograr la atenuación de radiación infrarroja óptima. Típicamente, la alúmina bohemita está presente en una concentración de 30% en peso o menos, preferiblemente 20% en peso o menos y todavía más preferiblemente 10% en peso o menos, basado en el peso de la matriz de polímero.

La composición de polímero espumable puede contener opcionalmente aditivos adicionalmente, típicamente dispersos dentro de la matriz de polímero. Los aditivos comunes incluyen uno cualquiera o una combinación de más de uno de los siguientes: agentes atenuadores de la radiación infrarroja (por ejemplo, negro de humo, grafito, escamas de metales, dióxido de titanio); arcillas tales como arcillas absorbentes naturales (por ejemplo, caolinita y montmorillonita) y arcillas sintéticas; agentes de nucleación (por ejemplo, talco y silicato de magnesio); agentes ignífugos (por ejemplo, agentes ignífugos bromados tales como polímeros bromados, hexabromociclododecano, agentes ignífugos fosforados tales como fosfato de trifénilo, y paquetes de agentes ignífugos que pueden incluir grupos que actúan sinérgicamente tales como, por ejemplo, dicumilo y policumilo); lubricantes (por ejemplo, estearato de calcio y estearato de bario); y agentes captadores de ácidos (por ejemplo, óxido de magnesio y pirofosfato de tetrasodio).

La matriz de polímero tiene una temperatura de reblandecimiento. A su temperatura de reblandecimiento y por encima de ella, una matriz de polímero es capaz de ser mezclada con aditivos y agentes de soplado.

La "temperatura de reblandecimiento" (T_s) para una matriz de polímero cuyos polímeros son todos semicristalinos es la temperatura de fusión de la matriz de polímero. La "temperatura de fusión" (T_m) para un polímero semicristalino es la temperatura a mitad de altura hacia un cambio de fase de cristalina a fundida, determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) por calentamiento de un polímero cristalizado a una velocidad de calentamiento específica. Se determina la T_m para un polímero semicristalino de acuerdo con el procedimiento de DSC del método de ASTM E794-06. Se determina la T_m usando una velocidad de calentamiento de 10 grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$) por minuto. Si el componente de polímero solo contiene polímeros miscibles y solo es evidente un cambio de fase de cristalino a fundido en su curva de DSC, entonces la T_m para la matriz de polímero es la temperatura a mitad de altura en el cambio de fase. Si son evidentes múltiples cambios de fase de cristalino a fundido en una curva de DSC debido a la presencia de polímeros inmiscibles, entonces la T_m para la matriz de polímero es la T_m del polímero de fase continua. Si más de un polímero es continuo y no son miscibles, entonces la T_m para la matriz de polímero es la T_m mayor de los polímeros de fase continua.

La temperatura de reblandecimiento para una matriz de polímero cuyos polímeros son amorfos es la temperatura de transición vítrea para la matriz de polímero. La "temperatura de transición vítrea" (T_g) para un componente polímero es como se determina por DSC de acuerdo con el procedimiento en el método de ASTM E1356-03. Si la matriz de polímero contiene solo polímeros miscibles y solo es evidente un cambio de fase de transición vítrea en la curva de DSC, entonces la T_g de la matriz de polímero es la temperatura a mitad de altura en el cambio de fase. Si son evidentes múltiples cambios de fase de transición vítrea en una curva de DSC debido a la presencia de polímeros amorfos inmiscibles, entonces la T_g para la matriz de polímero es la T_g del polímero de fase continua. Si más de un polímero amorfo es continuo y no son miscibles, entonces la T_g para la matriz de polímero es la T_g mayor de los polímeros de fase continua.

Si la matriz de polímero contiene una combinación de polímeros semicristalinos y amorfos, la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero es la temperatura de reblandecimiento del componente de polímero de fase continua. Si las fases de polímero semicristalino y amorfo son co-continuas, entonces la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero es la temperatura de reblandecimiento más alta de las dos fases.

La presente invención incluye además exponer la composición de polímero espumable a un entorno que tiene una presión baja suficiente para hacer que la composición de polímero espumable se expanda en una espuma polimérica, mientras la composición de polímero espumable está a una temperatura a o por encima de la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero. El alcance más amplio de la presente invención captura muchos procedimientos de espumación diferentes, que pueden diferir en el procedimiento para llevar a cabo esta etapa del procedimiento. En su alcance más amplio, la presente invención abarca todos los métodos para llevar a cabo tanto el proporcionar la composición de polímero espumable como exponer la composición de polímero espumable a una presión baja suficiente para hacer que la composición de polímero espumable se expanda en una espuma polimérica mientras la composición de polímero está a una temperatura de o por encima de la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero.

Los ejemplos de procedimientos de espumación adecuados incluyen los procedimientos de perlas de polímero expandido y procedimientos de extrusión.

Los procedimientos de espuma de perlas expandidas son procedimientos discontinuos que requieren preparar la composición de polímero espumable que comprende gránulos que comprenden la matriz de polímero termoplástico que tiene el agente de soplado disperso dentro del gránulo. Se incorpora el agente de soplado en el gránulo de polímero de cualquier forma que incluye impregnar gránulos de composición de polímero termoplástico con un agente de soplado bajo presión. Cada gránulo (o perla) es, en un sentido, una composición de polímero espumable. Con frecuencia, aunque no necesariamente, las perlas espumables experimentan al menos dos etapas de expansión. Una expansión inicial se produce calentando los gránulos por encima de la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero de los gránulos y dejando que el agente de soplado expanda las perlas en una atmósfera de presión suficientemente baja para permitir la expansión. Con frecuencia se hace una segunda expansión con múltiples perlas en un molde exponiendo las perlas a vapor de agua para expandir más las perlas y fusionarlas conjuntamente. Normalmente, se reviste un agente ligante sobre las perlas antes de la segunda expansión para facilitar el ligado de las perlas.

La espuma de perlas expandidas comprende múltiples perlas de polímero expandidas pegadas unas con otras. Como resultado, una propiedad característica de la espuma de perlas expandidas es una red continua de revestimientos de polímero por toda la espuma que define cada perla expandida y que en general interconecta todas las superficies de la espuma polimérica. La red de revestimientos de polímero corresponde a la superficie de cada perla individual y abarca grupos relativamente pequeños y localizados de celdas por toda la espuma. La red de revestimientos de polímero es de densidad mayor que la parte de la espuma que contiene grupos de celdas que abarca la red, incluyendo paredes de celdas.

Los procedimientos de extrusión son más convenientes que los procedimientos de espuma de perlas expandidas porque producen espuma polimérica que carece de dicha red interna extensa de revestimientos de perlas que pueden aumentar la conductividad térmica a través de la espuma polimérica. Los procedimientos de extrusión incluyen procedimientos de espuma de hebras unidas y procedimientos de láminas y placas de espuma (es decir,

procedimientos que extruyen una espuma que carece de múltiples elementos espumados pegados unos con otros). Los procedimientos de extrusión pueden ser semicontinuos, tales como un procedimiento de extrusión con acumulador, o continuos, que significa que el procedimiento es continuo desde la adición de los componentes en la extrusora a la formación de la espuma polimérica sin retraso entremedias.

5 En un procedimiento de extrusión, se proporciona una composición de polímero espumable en una extrusora a la temperatura inicial y la presión inicial, y se extruye a través de una boquilla espumadora en una atmósfera de presión menor que la presión inicial para permitir que la composición de polímero espumable se expanda. Una forma de preparar la composición de polímero espumable es alimentar el polímero en la extrusora y calentar a la temperatura inicial dentro de la extrusora. La adición de alúmina bohemita y cualesquiera cargas adicionales en la
10 extrusora se puede producir simultáneamente con el polímero, corriente abajo en la extrusora desde la adición del polímero o una combinación de ambos. En general, se inyecta el agente de soplado a la presión inicial en la extrusora corriente abajo desde la adición del polímero y se mezcla con el polímero y la alúmina bohemita y cualquier otro aditivo para formar la composición de polímero espumable. La combinación resultante de polímero, aditivo(s) y agente de soplado forman una composición de polímero espumable.

15 Un procedimiento de extrusión con acumulación comprende: 1) mezclar un material termoplástico y una composición de agente de soplado para formar una composición de polímero espumable; 2) extruir la composición de polímero espumable hacia una zona de retención mantenida a una temperatura y presión que no dejen que la composición de polímero espumable espume; la zona de retención tiene una boquilla que define un orificio que se abre hacia una zona de presión menor, a la cual la composición de polímero espumable se espuma, y una compuerta abatible que
20 cierra el orificio de la boquilla; 3) abrir la compuerta periódicamente mientras que sustancialmente al mismo tiempo se aplica una presión mecánica por medio de un ariete móvil sobre la composición de polímero espumable para expulsarla de la zona de retención a través del orificio de la boquilla hacia la zona de menor presión, y 4) dejar que la composición de polímero espumable expulsada se expanda para formar la espuma. El documento USP 4.323.528, incorporado en la presente memoria por referencia, describe dicho procedimiento en un contexto de hacer espumas de poliolefinas.
25

En un procedimiento de extrusión continuo, la composición de polímero espumable continúa a través de la extrusora y es expulsada, en general a través de una boquilla espumadora, a una atmósfera que tiene una presión menor que la presión inicial y suficientemente baja para la espumación de la composición de polímero espumable, todo sin retraso o interrupción.

30 En un procedimiento de espuma de hebras unidas, la composición de polímero espumable es expulsada por una boquilla espumadora que tiene una pluralidad de aberturas para extruir múltiples hebras de composición de polímero espumable simultáneamente. A medida que las hebras se expanden se ponen en contacto unas con otras y se pegan unas con otras para formar una espuma de hebra unidas. Las espumas de hebras unidas son similares a las de perlas expandidas, en cuanto que ambas tienen una red de revestimientos dentro de la espuma. Sin embargo, las
35 espumas de hebras unidas son distintas de la espuma de perlas expandidas, en que la red de revestimientos no rodea perlas localizadas pequeñas de celdas, sino que en su lugar se extienden por toda la longitud de una espuma y permanecen abiertas en los extremos.

En un procedimiento de extrusión que prepara una lámina y placa de espuma individual, se extruye la composición de polímero espumable a través de una boquilla espumadora que tiene una sola abertura. Una lámina o placa de
40 espuma individual hecha por un procedimiento de extrusión carece de una red de revestimientos dentro de la espuma que tiene una densidad mayor que las paredes de las celdas.

La espuma polimérica resultante del procedimiento de la presente invención es una espuma polimérica de la presente invención. La espuma polimérica comprende una matriz de polímero que define una pluralidad de celdas, y que contiene alúmina bohemita dispersa en la misma. La matriz de polímero de la espuma polimérica es como se describe para la composición de polímero espumable. La alúmina bohemita también es como se describe para la
45 composición de polímero espumable, incluyendo las concentraciones preferidas.

La espuma de la presente invención tiene de forma conveniente una densidad de 200 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) o menos, preferiblemente 100 kg/m^3 o menos, todavía más preferiblemente 64 kg/m^3 o menos. Son convenientes espumas de densidad menor para reducir el coste de fabricación y transporte, así como por la facilidad de manipulación. Típicamente, la espuma polimérica de la presente invención tiene una densidad de 8 kg/m^3 o mayor, y de forma conveniente tiene una densidad de 16 kg/m^3 o mayor, preferiblemente 24 kg/m^3 o mayor con el fin de asegurar la integridad mecánica durante la manipulación. La densidad de la espuma se determina de acuerdo con el método de ISO 845-95.
50

La espuma de la presente invención tiene de forma conveniente un tamaño medio de celdas de 0,05 milímetros (mm) o más, preferiblemente 0,1 mm o más, todavía más preferiblemente 0,2 mm o más, y en general tiene un tamaño de celdas de 5,0 mm o menos, típicamente 1,0 mm o menos. El tamaño medio de celdas se determina de acuerdo con el método de ASTM D-3576.
55

El contenido de celdas abiertas de la espuma de la presente invención es de forma conveniente 30% o menos, preferiblemente 10% o menos, todavía más preferiblemente 5% o menos, incluso más preferiblemente 2% o menos. El contenido de celdas abiertas puede ser 1% o menos o incluso 0%. El contenido de celdas abiertas se determina de acuerdo con el método de ASTM D6226-05.

- 5 La espuma polimérica de la presente invención es de forma conveniente un material aislante térmico que tiene una conductividad térmica de 40 mW/m*K o menos, preferiblemente 35 mW/m*K o menos, todavía más preferiblemente 33 mW/m*K o menos. La conductividad térmica se determina de acuerdo con el método de EN 8301.

Ejemplos

10 Preparación

Espuma testigo

- Se prepara una muestra testigo sin ningún agente atenuador de la radiación infrarroja mezclando en seco primero 100 partes en peso de resina de poliestireno compuesta de 80% en peso de poliestireno de bajo Mw ($M_w=145.000$ g/mol, $M_w/M_n = 3,3$) y 20% en peso de poliestireno de alto Mw ($M_w = 200.000$ g/mol, $M_w/M_n = 2,7$) con 0,1 partes en peso de estearato de bario, 0,2 partes en peso de pigmento azul de ftalocianina de cobre (en un concentrado al 20% en peso en poliestireno) y 0,2 partes en peso de polietileno, y la mezcla se alimenta en una extrusora de 50 milímetros (mm) que calienta la mezcla a 200°C y la mezcla completamente. Mientras está en la extrusora, se añade un agente de soplado que consiste en 4 partes en peso de dióxido de carbono y 1,5 partes en peso de isobutano a una presión que impide la espumación (13-25 megapascuales para la mezcla) para formar la composición de polímero espumable. Después de mezclar la composición de polímero espumable, se reduce su temperatura a aproximadamente 127°C y se extruye a través de una boquilla de rendija a una presión atmosférica (101 kilopascuales) y temperatura ambiente (23°C) y se deja que se forme una espuma polimérica rectangular. La presión de la boquilla está en el intervalo de 4-12 megapascuales.

Ejemplos Comparativos A-C

- 25 Los ejemplos comparativos (ej. comp.) se preparan de forma similar al testigo excepto:

Ej. Comp. A: Se omite el pigmento azul y en la mezcla seca se incluye negro de humo que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 250 nanómetros (por ejemplo, THERMAX®-991, THERMAX es una marca registrada de Cancarb Co.). Se añade negro de humo a la mezcla seca como un concentrado compuesto que tiene 60% en peso de poliestireno. El ej. comp. A(i) contiene 2,5% en peso de negro de humo y el ej. comp. A(ii) contiene 5% en peso de negro de humo.

Ej. Comp. B: Se omite el pigmento azul y en la mezcla seca se incluye grafito que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 3,0 micrómetros (por ejemplo, UF-1 de Kopfmuel GmbH). Se añade grafito a la mezcla seca como un concentrado compuesto que tiene 70% en peso de poliestireno. El ej. comp. B(i) contiene 2,5% en peso de grafito y el ej. comp. B(ii) contiene 5% en peso de grafito.

- 35 Ej. Comp. C: en la mezcla seca se incluye dióxido de titanio con recubrimiento orgánico que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 220 nanómetros (por ejemplo, Ti-PURE® R-104, Ti-PURE es una marca registrada de E.I.Du Pont De Nemours and Company). Se añade el dióxido de titanio recubierto en la mezcla seca como un concentrado compuesto que tiene 50% en peso de poliestireno. El ej. comp. C(i) contiene 2,5% en peso de dióxido de titanio y el ej. comp. C(ii) contiene 5% en peso de dióxido de titanio.

40 Ejemplos 1 y 2

Se preparan ejemplos (ej.) de forma similar a la espuma testigo, excepto:

Ej. 1: en la mezcla seca se incluye alúmina bohemita que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 15 micrómetros (por ejemplo, PURAL®-NF, PURAL es una marca registrada de Sasol Germany GmbH). Se añade la alúmina bohemita a la mezcla seca como un concentrado compuesto que tiene 80% en peso de poliestireno. El ej. 1(i) contiene 2,5% en peso de alúmina bohemita y el ej. 1(ii) contiene 5% en peso de alúmina bohemita.

Ej. 2: en la mezcla seca se incluye alúmina bohemita que tiene un tamaño medio de partículas de aproximadamente 40 micrómetros (por ejemplo, DISPAL® 25F4, DISPAL es una marca registrada de Sasol North America, Inc.). Se añade alúmina bohemita a la mezcla seca como un concentrado compuesto que tiene 80% en peso de poliestireno. El ej. 2(i) contiene 2,5% en peso de alúmina bohemita y el ej. 2(ii) contiene 5% en peso de alúmina bohemita.

50 Propiedades

La tabla 1 lista las propiedades típicas del testigo, ejemplos comparativos y ejemplos. La densidad se determina de acuerdo con el método de ISO 845-95. El contenido de celdas abiertas se determina de acuerdo con el método de

ASTM D6226-05. El tamaño medio de celdas se determina de acuerdo con el método ASTM D-3576. La conductividad térmica se determina de acuerdo con el método de EN8301.

El color de la espuma se caracteriza usando el espacio de color L*a*b* (CIELAB). CIE L*a*b* (CIELAB) es un espacio de color especificado por la Comisión internacional de iluminación (Commission Internationale d'Eclairage). Las muestras de espuma se caracterizan en términos de las coordenadas del espacio de color CIE L*a*b* usando un colorímetro Minolta Chroma Meter CR210. La coordenada L* representa la luminosidad del color (L* de 0 es negro y L* de 100 es blanco difuso). La coordenada a* corresponde a un intervalo entre rojo/magenta y verde (valores de a* más negativos corresponden a más verde, mientras que valores de a* más positivos corresponden a rojo/magenta). La coordenada b* corresponde a un intervalo de color entre amarillo y azul (valores de b* más negativos corresponden a más azul, mientras que valores de b* más positivos corresponden a más amarillo).

Tabla 1

Propiedad	Muestra testigo	Ejemplo comparativo						Ejemplo			
		A(i)	A(ii)	B(i)	B(ii)	C(i)	C(ii)	1 (i)	1(ii)	2(i)	2(ii)
Cantidad de atenuador de radiación infrarroja (partes en peso)	0	2,5	5	2,5	5	2,5	5	2,5	5	2,5	5
Espesor (mm)	24	22	22	19	19	21	23	28	26	28	28
Densidad (kg/m ³)	36,5	37,4	38,8	38	39,2	37,3	36,8	33,8	35,0	33,7	33,9
Contenido de celdas abiertas (%)	1,0	1,4	0,5	5,3	12,8	0,5	0,2	1,5	0,7	1,2	0,0
Tamaño de celda (mm)	0,14	0,10	0,11	0,08	0,06	0,10	0,15	0,20	0,19	0,19	0,19
Conductividad térmica (mW/m*K a 10°C después de 30 días)	32,6	31,1	30,1	29,3	29,5	31,5	30,6	30,5	30,0	30,8	30,6
L*	85,6	59,3	55,4	63,0	59,1	89,0	89,0	83,3	85,2	85,5	87,2
a*	-5,7	0,1	-0,1	0,2	0,2	-5,2	-5,1	-6,5	-5,8	-6,0	-7,3
b*	-16,5	-1,7	-1,7	-1,3	-0,9	-13,3	-12,2	-17,9	-15,6	-15,4	-14,2

Comparando las características de la muestra testigo, ejemplos comparativos y ejemplos, son evidentes las siguientes observaciones:

La alúmina bohemia actúa como un atenuador de la radiación infrarroja como es evidente por una reducción de la conductividad térmica en cada uno de los ejemplos.

Los ejemplos de alúmina bohemia ilustran todos un aumento del tamaño de celdas con respecto al testigo, justo el efecto opuesto esperado por nucleación. En cambio, el negro de humo, grafito y dióxido de titanio tienen todos tendencia a inducir una disminución del tamaño de celdas de la espuma polimérica (excepto C(ii) que permanece aproximadamente igual al testigo).

La espuma testigo y la espuma que contiene alúmina bohemia (ejemplos 1 y 2) tienen coloración casi idéntica. En cambio, las espumas producidas con negro de humo (espumas A) y grafito (espumas B) son muy diferentes de color, más oscuras, más rojas y mucho menos azules. Las espumas producidas con el dióxido de titanio recubierto son más blancas, menos verdes y menos azules que el testigo. La alúmina bohemia no afecta notablemente al color de la espuma, mientras que los otros atenuadores de la radiación infrarroja sí lo hacen.

Estas espumas poliméricas ilustran el comportamiento sorprendente de la alúmina bohemia como agente de atenuación de la radiación infrarroja en la espuma polimérica

Ejemplo 3 - alúmina bohemia nitrada

Se prepara el ejemplo 3 de forma parecida a los ejemplos 1 y 2 con las siguientes diferencias:

(1) Como alúmina bohemia se usa DISPERAL® P2 (de Sasol North America, Inc.), que tiene una concentración de nitrato de 3,4 a 4,0% en peso.

(2) Se usa una extrusora de 20 mm (0,75 pulgadas);

(3) Se usan 3,5 pph de dióxido de carbono; y

(4) Se omite el pigmento azul.

Con concentraciones de alúmina bohemita de 4, 7 y 10 partes en peso, dieron todos una disminución no deseable del tamaño de celdas y un amarilleamiento no deseable de la espuma polimérica. La disminución del tamaño de celdas y el amarilleamiento son probablemente resultado de una degradación térmica de la alúmina bohemita durante el procedimiento de fabricación de la espuma. Este ejemplo ilustra por qué la concentración de nitrato en la alúmina bohemita es de forma conveniente 3,0 por ciento o menos.

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una espuma polimérica, que comprende las siguientes etapas:

a. proporcionar una composición de polímero espumable que comprende un agente de soplado disperso en una matriz de polímero, teniendo la matriz de polímero una temperatura de reblandecimiento; y

5 b. exponer la composición de polímero espumable mientras está a una temperatura de o superior a la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero a un entorno que tiene una presión baja suficiente para hacer que la composición de polímero espumable se expanda en una espuma polimérica;

10 en donde la composición de polímero espumable comprende además alúmina bohemita dispersa en la matriz de polímero, y en donde más de 50 por ciento en peso de los polímeros en la matriz de polímero son polímeros termoplásticos seleccionados de polímeros olefinicos, homopolímeros aromáticos de alqueno y copolímeros que comprenden tanto componentes olefinicos como aromáticos de alqueno.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento es un procedimiento de extrusión donde se proporciona en una extrusora la composición de polímero espumable a una temperatura inicial que es mayor que la temperatura de reblandecimiento de la matriz de polímero y a una presión inicial que impide la espumación de la composición de polímero espumable, y donde la etapa (b) se produce expulsando la composición de polímero espumable a un entorno que tiene una presión menor que la presión inicial y suficientemente baja para hacer que la composición de polímero espumable se expanda en una espuma polimérica extruida.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la alúmina bohemita está presente en la matriz de polímero en una concentración en un intervalo de 0,1 a 30 por ciento en peso basado en el peso de la matriz de polímero.

20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la alúmina bohemita tiene una concentración de nitrato menor que 3,0 por ciento en peso.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde 50 por ciento en peso de todos los polímeros en la matriz de polímero son polímeros aromáticos de alqueno.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente de soplado comprende dióxido de carbono.

25 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente de soplado comprende dióxido de carbono y al menos uno de isobutano y agua.

30 8. Una espuma polimérica que comprende una matriz de polímero que define una pluralidad de células dispersas en la misma y que además comprende alúmina bohemita dispersa dentro de la matriz de polímero, y en donde más de 50 por ciento en peso de los polímeros en la matriz de polímero son polímeros termoplásticos seleccionados de polímeros olefinicos, homopolímeros aromáticos de alqueno y copolímeros que comprenden tanto componentes olefinicos como aromáticos de alqueno.

9. La espuma polimérica de la reivindicación 8, en donde la espuma polimérica es espuma polimérica extruida que carece de una red de revestimientos de polímero que definen perlas de espuma.

35 10. La espuma polimérica de la reivindicación 8, en donde la alúmina bohemita está presente en una concentración en un intervalo de 0,1 a 30 por ciento en peso basado en el peso total de polímero en la matriz de polímero.

11. La espuma polimérica de la reivindicación 8, en donde la alúmina bohemita está presente en una concentración en un intervalo de 0,5 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la composición de polímero.

12. La espuma polimérica de la reivindicación 8, en donde la alúmina bohemita tiene una concentración de nitrato menor de 3 por ciento en peso.

40 13. La espuma polimérica de la reivindicación 8, en donde más de 50 por ciento en peso de todos los polímeros en la matriz de polímero son polímeros aromáticos de alqueno.

14. La espuma polimérica de la reivindicación 8, en donde el polímero aromático de alqueno se selecciona de homopolímero de poliestireno y copolímeros estirénicos.

45 15. La espuma polimérica de la reivindicación 8, en donde la espuma polimérica tiene un contenido de celdas abiertas de 5 por ciento o menos.