

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 776**

51 Int. Cl.:

**B29C 44/50** (2006.01)

**B29C 44/20** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

**C08J 9/04** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011 E 11808037 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2627697**

54 Título: **Espuma de polímero termoplástico extruida de alta resistencia**

30 Prioridad:

**27.12.2010 US 201061427232 P**

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

**12.11.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VO, VAN-CHAU;  
SAGNARD, ALAIN y  
GORDON-DUFFY, JOHN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 550 776 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 polímero termoplástico extruida de alta resistencia

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a espuma de polímero termoplástico extruida que tiene alta resistencia y espesor y a un proceso para preparar tal espuma de polímero.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 Las espumas de polímero estructurales de alta resistencia son valiosas en aplicaciones exigentes tales como cascos de embarcaciones y palas de molinos de viento. Las espumas de polímero son deseables para tales aplicaciones debido a su combinación de peso relativamente ligero pero aún de alta resistencia, así como su capacidad para cortarlas, conformarlas y moldearlas a las formas y tamaños deseados. El documento US-A-2004/0001946 describe espumas de celda cerrada de alta resistencia, útiles como materiales núcleo en materiales compuestos, que comprenden un laminado de múltiples hebras de espuma, cada una de las cuales representa una pluralidad de celdas o volúmenes discretos encerrados por una estructura superficial o camisa. El documento WO-A-2010/101747 describe un proceso de fabricación para preparar espumas de polímero extruidas de alta resistencia que comprenden celdas que tienen una relación de aspecto máxima, es decir, el diámetro más grande dividido por el diámetro más pequeño, de menos de 1,5.

20 A pesar de su valor, hay disponibles opciones comercialmente limitadas para espumas de polímero estructurales de alta resistencia y las que están disponibles tienden a ser caras y crear retos en cuanto a su eliminación. La espuma de cloruro de polivinilo (PVC) reticulada ha sido una opción desde hace mucho tiempo en este mercado y está disponible con nombres comerciales tales como la espuma estructural Airex™ (Airex es una marca comercial de 3A Composites GmbH). La espuma de PVC reticulada proporciona resistencia y peso deseables, pero tiene problemas de eliminación. Una reticulación extensiva impide que la espuma se pueda reciclar por fusión y reintroducción en un proceso de espumación. La espuma de PVC estructural reticulada podría reprocesarse en algún grado moliéndola y usándola en cantidades limitadas como material de relleno en algunos procesos, pero no es posible reciclarla reintroduciéndola en un proceso como material fundido.

30 También está disponible en el mercado una espuma de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) como una espuma de polímero estructural de alta resistencia. Los ejemplos de espuma estructural de SAN incluyen espumas estructurales de la marca Corecelda™ (Corecelda es una marca comercial de Gurit Limited Corporation). La espuma estructural de SAN ofrece una alternativa a la espuma de PVC reticulada para aplicaciones de alta resistencia, tales como palas de molinos de viento, y ofrece la ventaja de propiedades de tracción mejoradas debido a una menor reticulación que la alternativa de PVC. Sin embargo, preparar una espuma estructural de SAN es un proceso multietapa que consume tiempo, y que es relativamente caro de hacer funcionar. Los procesos de preparación de una espuma estructural de SAN generalmente son procesos discontinuos que requieren formar una muestra inicial de mezcla de polímero de SAN que contiene un agente de soplado, verter la mezcla en moldes metálicos y dejar que esta cure parcialmente bajo alto calor y presión para producir una masa gomosa (una "ameba" o "embrión") que se desmoldea y después se coloca en un segundo molde y se calienta de nuevo en una cámara de expansión que controla la dimensión en la que la masa gomosa se puede expandir para formar una espuma final que tiene dimensiones de celda anisotrópicas, (véase, por ejemplo: Sara Black, Getting to the Core of Composite Laminates, COMPOSITES TECHNOLOGY, octubre de 2003 (disponible en Internet en la dirección [www.compositesworld.com/articles/getting-to-the-core-of-composite-laminates](http://www.compositesworld.com/articles/getting-to-the-core-of-composite-laminates)) y la publicación PCT WO 2009/127803 A2). Las dimensiones de celda anisotrópicas y la densidad relativamente alta (bajo volumen de huecos) de la espuma resultante dan como resultado propiedades de rigidez y resistencia que son deseables para una espuma de polímero estructural.

45 Sería deseable identificar un proceso de extrusión continuo para preparar espuma de polímero estructural para hacer al proceso de producción más eficiente y menos caro. Sería deseable adicionalmente que tal proceso produjera espuma de polímero termoplástico que pudiera reciclarse. El uso de una espuma estructural en aplicaciones de aerogenerador o turbina eólica para producir energía ecológica compromete el aspecto ecológico del dispositivo si el material de las palas no puede reciclarse y debe desecharse en vertederos.

50 En particular, sería especialmente deseable identificar un proceso de extrusión continuo para extruir directamente una espuma estructural termoplástica de polímero que tenga un espesor de al menos 50 milímetros, una densidad de al menos 45 kilogramos por metro cúbico y un volumen de huecos del 96 por ciento en volumen o menor, un módulo de cizalladura promedio entre las dimensiones de espesor/longitud (xz) y espesor/anchura (xy) que sea mayor que 16 mega pascales (MPa), un módulo de tracción en la dimensión del espesor (x) que sea mayor que 35 MPa y un módulo de compresión en la dimensión del espesor (x) que sea mayor que 35 MPa como una única plancha. Es de particular interés un proceso tal que produzca una espuma de polímero que puede reciclarse por fusión e introducirse de nuevo en un proceso de extrusión de espuma.

**Breve resumen de la invención**

La presente invención proporciona un proceso de extrusión continuo para preparar espuma de polímero estructural. El proceso es particularmente útil para preparar espuma de polímero estructural termoplástica extruida que puede reciclarse. El proceso puede producir directamente espuma de polímero termoplástico que tiene un espesor de al menos 50 milímetros, una densidad de al menos 45 kilogramos por metro cúbico y un volumen de huecos del 96 por ciento en volumen o menor (basado en el volumen de espuma total), un módulo de cizalladura promedio entre las dimensiones de espesor/longitud (xz) y espesor/anchura (xy) que sea mayor que 16 mega pascales (MPa), un módulo de tracción en la dimensión del espesor (x) que sea mayor que 35 MPa y un módulo de compresión en la dimensión del espesor (x) que sea mayor que 35 MPa como una única plancha extruida.

Parte de la dificultad que supera la presente invención es descubrir una manera de extruir espuma termoplástica que tenga un espesor de al menos 50 milímetros mientras mantiene un volumen de huecos del 96 por ciento en volumen o menor y adicionalmente mientras consigue las propiedades de módulo deseadas. Conseguir una espuma extruida con tal espesor típicamente requiere una expansión extensiva con un agente de soplado, dando como resultado un volumen de huecos bastante mayor del 96 por ciento en volumen. Además, las propiedades de módulo necesarias requieren tamaños de celda anisotrópica que tenga tamaños de celda mayores en la dimensión del espesor de la espuma que en cualquier dimensión ortogonal a la dimensión del espesor de la espuma. El proceso de la presente invención consigue inesperada y sorprendentemente tanto estos logros - espesor de al menos 50 milímetros con un volumen de huecos del 96 por ciento en volumen o menor y anisotropía en el tamaño de celda suficiente para conseguir los valores de módulo deseados - en un proceso de extrusión continuo mediante métodos específicos de control de la expansión de una mezcla espumable extruida en espuma de polímero. La presente invención resulta del descubrimiento de que estas propiedades y características deseadas se pueden conseguir con los parámetros del proceso de extrusión de la presente invención.

En un primer aspecto, la presente invención es un proceso de extrusión de espuma, comprendiendo el proceso preparar, a una presión de mezclado, una mezcla de polímero espumable que comprende un polímero termoplástico y un agente de soplado, enfriar la mezcla de polímero espumable y extruirla en una dirección de extrusión a través de un troquel de espumación a una presión del troquel y sacarla del troquel de espumación a través de una abertura del troquel a un caudal en una atmósfera de presión suficientemente baja para permitir que la mezcla de polímero espumable se expanda en una espuma de polímero mientras se desplaza en la dirección de extrusión a una velocidad de extrusión, estando caracterizado adicionalmente el proceso de extrusión de espuma por que: (a) la presión del troquel es al menos 90 bares menor que la presión de mezclado; (b) todas las dimensiones de la sección transversal de la abertura del troquel son de al menos 2,5 milímetros y el área de la sección transversal de la abertura del troquel es de al menos 700 milímetros cuadrados; (c) el caudal de la mezcla de polímero espumable a través de la abertura del troquel es mayor que 500 kilogramos por hora; (d) la mezcla de polímero espumable se expande entre los elementos restantes situados inmediatamente después del troquel de espumación; (e) un dispositivo situado después de los elementos de restricción que restringen la velocidad de extrusión de la espuma de polímero respecto a su velocidad de extrusión no restringida; y en el que la espuma de polímero está caracterizada por que tiene una matriz continua de polímero termoplástico que define celdas en su interior, un volumen de huecos del 96 por ciento en volumen o menor basado en el volumen total de espuma de polímero, una razón dimensional del tamaño de celda en la dimensión del espesor de la espuma de polímero respecto a su dimensión de anchura y longitud que es mayor que uno, y un espesor de 50 milímetros o mayor, un módulo de compresión y un módulo de tracción en la dimensión del espesor que es mayor que 35 mega pascales y un módulo de cizalladura promedio entre su dimensión de espesor/anchura y espesor/longitud que es mayor que dieciséis mega pascales.

En un segundo aspecto, la presente invención es una espuma de polímero termoplástico extruida que comprende una matriz continua de polímero termoplástico que define celdas en su interior y caracterizada por que tiene un volumen de huecos del 96 por ciento o menor basado en el volumen total de espuma de polímero, una razón dimensional del tamaño de celda en la dimensión del espesor de la espuma de polímero a cualquier dimensión ortogonal de la espuma de polímero que es mayor que uno; un espesor de 50 milímetros o mayor; un módulo de compresión y un módulo de tracción en la dimensión del espesor que es mayor que 35 mega pascales y un módulo de cizalladura promedio entre las dimensiones de espesor/anchura y espesor/longitud que es mayor que 16 mega pascales.

El proceso de la presente invención es útil para preparar la espuma de polímero de la presente invención que es útil, por ejemplo, en la construcción de palas de aerogenerador o turbina eólica o en la construcción de cascos de embarcaciones.

**Descripción detallada de la invención**

Los métodos de ensayo se refieren al método de ensayo más reciente como el de la fecha de prioridad de este documento a menos que esté indicada una fecha con el número del método de ensayo. Las referencias a métodos de ensayo contienen tanto una referencia a la empresa certificadora como el número del método de ensayo. Las organizaciones de métodos de ensayo están referenciadas por una de las siguientes abreviaturas: ASTM se refiere a la Sociedad Americana para Ensayo y Materiales; EN se refiere a Norma Europea; DIN se refiere a Instituto Alemán de Normalización; e ISO se refiere a Organización Internacional de Normalización.

Los artículos de espuma tienen tres dimensiones mutuamente perpendiculares; longitud (dimensión z), anchura (dimensión y) y espesor (dimensión x). La dimensión de longitud está situada a lo largo de la dimensión más larga de un artículo de espuma y típicamente es a lo largo de la dirección de extrusión de un artículo de espuma extruida. La dimensión del espesor es la dimensión que tiene la menor magnitud pero puede ser igual a la longitud, por ejemplo, en un cubo. La anchura es mutuamente perpendicular a la longitud y espesor y puede tener una magnitud igual a o menor que la longitud e igual a o mayor que el espesor.

"Y/o" significa "y, o como una alternativa". "Múltiple" significa "dos o más". Todos los intervalos incluyen los puntos finales a menos que se indique otra cosa.

La espuma polimérica de la presente invención es una espuma extruida polimérica que comprende una matriz continua de polímero termoplástico que define múltiples celdas en su interior. La espuma de polímero extruida termoplástico tiene una red de matriz continua, generalmente uniforme de polímero termoplástico. La matriz de polímero termoplástico sirve como las paredes de la celda que definen celdas dentro de la matriz. Una espuma de polímero extruida es distinta de, por ejemplo, estructuras de espuma de "perla" expandida. Las estructuras de espuma de perla expandida contienen capas superficiales de la perla a través de la estructura de espuma que rodea grupos de celdas de espuma dentro de la estructura de espuma de polímero. Las capas superficiales de la perla son paredes de polímero relativamente densas, respecto a otras paredes de la celda, que corresponden a la carcasa de la perla antes de expandirse en una estructura de espuma. Las capas superficiales de la perla coalescen durante la expansión y moldeo para formar una estructura de espuma que comprende múltiples perlas de espuma definidas por capas superficiales de la perla densas y, como resultado, tiene una red de capas superficiales de la perla que se extiende a través de la estructura de espuma resultante que encierra grupos de celdas. La espuma de polímero extruida está libre de una estructura superficial de perla que se extiende a través de la estructura de espuma y encierra grupos de celdas.

La espuma de polímero termoplástico extruida de la presente invención es una única capa de espuma, a diferencia de una estructura que comprende múltiples espumas laminadas. Una de las características sorprendentes y deseables del proceso de la presente invención es que se puede extruir una única espuma de polímero que tiene un espesor de 50 milímetros o mayor mientras que tiene un volumen de huecos y propiedades de alta resistencia definidas más adelante particularmente deseables. La espuma de polímero termoplástico extruida de la presente invención puede laminarse a espuma de polímero adicional, pero está caracterizada en sí misma por el espesor y las propiedades definidas en la presente memoria aparte de cualquier capa de espuma de polímero adicional.

La matriz de polímero termoplástico de la espuma de polímero termoplástico extruida deseablemente comprende una fase continua de polímero aromático de alqueno. La matriz de polímero termoplástico puede comprender 60 por ciento en peso (% en peso) o mayor, preferiblemente 70% en peso o mayor, aún más preferiblemente 80% en peso o mayor, incluso 90% en peso o mayor de polímero aromático de alqueno basado en el peso total de polímero en la matriz de polímero termoplástico. Los polímeros aromáticos de alqueno incluyen aquellos seleccionados de homopolímeros de poliestireno y copolímeros estirénicos. Los copolímeros estirénicos deseables comprenden más de 50% en peso de monómero de estireno copolimerizado basado en el peso de copolímero. Un copolímero estirénico deseable es un copolímero de estireno y acrilonitrilo (copolímero de estireno/acrilonitrilo (SAN)). El copolímero de SAN deseablemente comprende 30% en peso o menos, preferiblemente 20% en peso o menos y puede comprender 15% en peso o menos de acrilonitrilo copolimerizado basado en el peso de copolímero de SAN.

El polímero aromático de alqueno puede ser 50% en peso o mayor, preferiblemente 60% en peso o mayor, aún más preferiblemente 70% en peso o mayor, todavía más preferiblemente 80% en peso o mayor y puede ser 90% en peso o mayor e incluso 100% en peso de homopolímero de poliestireno basado en el peso total de polímero aromático de alqueno. Alternativamente, el polímero aromático de alqueno puede ser 60% en peso o mayor, 70% en peso o mayor, 80% en peso o mayor e incluso 90% en peso o mayor o 100% en peso de copolímero estirénico (por ejemplo, copolímero de SAN o cualquier otro copolímero estirénico) basado en el peso total de polímero aromático de alqueno. En una realización particularmente deseable, la matriz de polímero termoplástico comprende una fase continua de homopolímero de poliestireno que tiene un peso molecular promedio ponderal (Pm) de al menos 140.000 gramos por mol.

Para conseguir reciclabilidad, la matriz de polímero termoplástico de la presente invención está esencialmente libre de reticulación. Esto significa que la matriz de polímero contiene menos del cinco % en peso, preferiblemente el uno % en peso o menos y puede estar libre de aditivos de reticulación residuales y/o unidos, basado en el peso total de polímero termoplástico. Los aditivos de reticulación incluyen compuestos que inducen la reticulación tales como dicumil peróxido y divinil benceno. Los aditivos de reticulación residuales no han reaccionado mientras que los aditivos de reticulación unidos están unidos al polímero termoplástico.

Las celdas constituyen huecos en la espuma de polímero. La espuma de polímero termoplástico extruida de la presente invención está caracterizada por que tiene un volumen de huecos del 96 por ciento en volumen (% vol) o menos. Al mismo tiempo, es deseable que la espuma de polímero termoplástico tenga un volumen de huecos del 85 % vol o mayor para que sea práctica económicamente. El volumen de huecos se determina usando el siguiente cálculo:

Volumen de huecos (% vol) = 100% x [(densidad del polímero)-(densidad de la espuma)] / (densidad del polímero)

Un volumen de huecos relativamente tan bajo corresponde a una densidad relativamente alta en comparación con una espuma de polímero térmicamente aislante. La densidad de la presente espuma es 45 kilogramos por metro cúbico (kg/m<sup>3</sup>) o mayor, preferiblemente 50 kg/m<sup>3</sup> o mayor, aún más preferiblemente 55 kg/m<sup>3</sup> o mayor. La densidad de la espuma se determina de acuerdo con el método D1622 de ASTM.

Las celdas tienen un tamaño de celda anisotrópico. La razón del tamaño de celda en la dimensión del espesor de la espuma de polímero al tamaño de celda en cualquiera de las dimensiones de anchura o longitud de la espuma de polímero es mayor que uno. Esto significa que las celdas, como promedio, tienen una dimensión más grande en la dimensión del espesor de la espuma que en las dimensiones de la anchura y longitud. Deseablemente, la razón promedio de tamaño de celda en la dimensión x a la dimensión y y la dimensión x a la dimensión z ("anisotropía en el tamaño de celda promedio") y preferiblemente la razón de tamaño de celda tanto en las dimensiones x e y como las dimensiones x y z es 1,1 o mayor, preferiblemente 1,2 o mayor. El tamaño de celda anisotrópico ayuda a establecer las propiedades físicas deseables de la espuma de polímero en términos de módulo de compresión, módulo de tracción y módulo de cizalladura.

La espuma de polímero tiene un espesor de 50 milímetros (mm) o más, preferiblemente, 70 mm o más, aún más preferiblemente 75 mm o más, y todavía más preferiblemente 90 mm o más, e incluso más preferiblemente 100 mm o más. Una de las sorprendentes características del proceso de la presente invención es su capacidad para preparar una espuma extruida que tiene un espesor de 50 milímetros o más al volumen de huecos y valores de módulo especificados en la presente invención. Típicamente, una espuma extruida requiere expansión extensiva para conseguir espesores de 50 mm o más, de manera que tal espuma gruesa tendría un volumen de huecos por encima de 96% vol. Para que quede claro, el espesor de la espuma es el de una única espuma, a diferencia de una combinación de espumas laminadas juntas, se forme la estructura laminada durante la extrusión (tal como cuando se extruyen múltiples láminas de mezcla de polímero espumable a través de un troquel con múltiple rendijas y el extruido se suelda entre sí en estado fundido durante la expansión) o después de la extrusión (tal como cuando se encolan o sueldan independientemente láminas de espuma extruida entre sí). Es decir, la presente espuma puede laminarse a al menos otra espuma de polímero para crear una estructura laminada.

Como resultado del bajo volumen de huecos y del tamaño de celda anisotrópico la espuma de polímero termoplástico de la presente invención tiene propiedades de resistencia particularmente deseables. En particular, la espuma de polímero termoplástico de la presente invención tiene un módulo de compresión y un módulo de tracción en la dimensión del espesor que es mayor que 35 mega pascales (MPa). Deseablemente, el módulo de compresión y/o el módulo de tracción en la dimensión del espesor es mayor que 38 MPa. El módulo de compresión se determina de acuerdo con EN826. El módulo de tracción se determina de acuerdo con EN1607. De forma concomitante, el promedio del módulo de cizalladura en la dimensión de espesor/anchura y en la dimensión de de espesor/longitud de la espuma de polímero termoplástico de la presente invención es mayor que 16 MPa y preferiblemente 17 MPa o mayor. El módulo de cizalladura se mide de acuerdo con EN12090.

Deseablemente, la espuma de polímero termoplástico tiene un contenido de celdas abiertas de menos de 10%, preferiblemente 5% o menos, aún más preferiblemente 2% o menos, incluso 1% o menos. La espuma de polímero termoplástico puede tener un contenido de celdas abiertas de 0%. El contenido de celdas abiertas se determina de acuerdo con el método D6226-05 de ASTM.

Deseablemente, la espuma de polímero termoplástico tiene un tamaño de celda direccional promedio de 0,10 mm o mayor, preferiblemente de 0,15 mm o mayor. Además, es deseable que el tamaño de celda direccional promedio sea de 2,0 mm o menos. El tamaño de celda direccional promedio se determina de acuerdo con ASTM D3576.

La espuma de polímero termoplástico de la presente invención puede incluir adicionalmente uno o más de un aditivo incluyendo retardantes de llama, colorantes, absorbedores de infrarrojos y atenuadores de infrarrojos, nucleadores, cargas, así como adyuvantes de procesado tales como lubricantes. Los aditivos típicamente están presentes a una concentración del diez % en peso o menos, basado en el peso total de polímero en la espuma de polímero.

El proceso de la presente invención es un proceso de extrusión adecuado para preparar la espuma de polímero termoplástico de la presente invención. El proceso de extrusión incluye preparar una mezcla de polímero espumable de un polímero termoplástico reblandecido y un agente de soplado a una temperatura de mezclado y presión de mezclado. La temperatura de mezclado es suficiente para mantener el polímero termoplástico en un estado reblandecido y la presión de mezclado es suficientemente alta como para impedir la espumación o expansión del agente de soplado. La preparación de la mezcla de polímero espumable típicamente tiene lugar en una extrusora. El proceso incluye además enfriar la mezcla de polímero espumable y extruirla a través de un troquel de espumación. La presión ("presión del troquel") de la mezcla de polímero espumable 50 centímetros antes de la abertura del troquel de espumación (abertura de salida del troquel de espumación) es menor que la presión de mezclado y la temperatura de la mezcla de polímero espumable en el troquel es menor que la temperatura de mezclado. La presión fuera del troquel es menor que la presión del troquel y suficientemente baja para permitir que la mezcla de polímero espumable se expanda en espuma de polímero. Típicamente, la presión fuera del troquel es presión atmosférica o puede ser también presión sub-atmosférica.

El polímero termoplástico es como se ha descrito para la matriz de polímero termoplástico de la espuma de polímero termoplástico de la presente invención, incluyendo todas las realizaciones preferidas y deseables de la matriz de polímero termoplástico. Por ejemplo, el polímero termoplástico deseablemente comprende una fase continua de polímero aromático de alqueno, tal como homopolímero de poliestireno, un copolímero estirénico o una combinación de los mismos. En una realización particularmente deseable, el polímero termoplástico es un homopolímero de poliestireno que tiene un Pm de al menos 140.000 gramos por mol.

El agente de soplado puede ser cualquiera conocido o incluso desconocido para su uso en procesos de espuma de polímero extruida, pero se selecciona deseablemente de un grupo que consiste en dióxido de carbono, hidrocarburos que tienen cinco carbonos o menos, alcoholes que tienen tres carbonos o menos e hidrocarburos fluorados incluyendo 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a). Deseablemente, el hidrocarburo que tiene cinco carbonos o menos se selecciona entre isómeros de butano, más deseablemente es iso-butano. Al mismo tiempo, el alcohol es deseablemente etanol. Preferiblemente, el agente de soplado se selecciona de un grupo que consiste en dióxido de carbono, iso-butano, etanol y HFC-134a.

Es deseable que el agente de soplado comprenda dióxido de carbono, preferiblemente más de 10% en peso y aún más preferiblemente más de 50% en peso del agente de soplado es dióxido de carbono, basado en el peso total del agente de soplado. El agente de soplado puede ser 100% en peso de dióxido de carbono, basado en el peso total del agente de soplado. El agente de soplado de dióxido de carbono puede estar presente a una concentración en un intervalo de 0,1 a 7,0% en peso, basado en el peso total de polímero en la mezcla de polímero espumable y preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, basado en el peso total de polímero en la mezcla de polímero espumable.

El agente de soplado está presente en la mezcla de polímero espumable a una concentración que es deseablemente 0,08 moles o más por cien gramos de polímero termoplástico. Al mismo tiempo, es deseable usar menos de 0,18 moles por cien gramos de polímero termoplástico para evitar el riesgo de conseguir un volumen de huecos indeseablemente grande (más de 96% vol) en la espuma de polímero resultante.

La mezcla de polímero espumable está en un estado reblandecido, lo que significa es capaz de extruirse. Es habitual calentar un polímero termoplástico por encima de su temperatura de transición vítrea (Tg) para llevarlo a un estado reblandecido. El agente de soplado puede plastificar un polímero termoplástico y, de esta manera, reducir la temperatura necesaria para llevar el polímero a un estado reblandecido. Se sabe bien que el dióxido de carbono, en particular, plastifica polímeros termoplásticos tales como polímeros aromáticos de alqueno. Es deseable que la mezcla de polímero espumable esté a una temperatura del troquel que está en un intervalo de un grado centígrado o más y 20°C o menos, preferiblemente 15°C o menos, más preferiblemente 10°C o menos, todavía más preferiblemente ocho grados centígrados o menos, y aún más preferiblemente cinco grados centígrados o menos por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico que comprende la mezcla de polímero espumable. En particular, cuando el polímero termoplástico en la mezcla de polímero espumable es un homopolímero de poliestireno, es deseable que la mezcla de polímero espumable tenga una temperatura del troquel (temperatura de la mezcla de polímero espumable en el troquel) que es 105°C o mayor y 120°C o menor.

El proceso de la presente invención incorpora una combinación de condiciones de extrusión que inesperada y sorprendentemente posibilitan una extrusión directa de la espuma de polímero termoplástico de la presente invención cuando se usa la mezcla de polímero espumable como se ha descrito en la presente memoria.

La diferencia en la presión entre la presión de mezclado y la presión del troquel debe ser al menos de 90 bares y puede ser 100 bares o más, incluso 110 bares o más, siendo la presión de mezclado mayor que la presión del troquel. Generalmente, esta diferencia en la presión es de 200 bares o menos. Esta diferencia en la presión es mucho mayor que la típica para un proceso de extrusión de espumación y es característica de extruir una mezcla de polímero espumable más fría que lo típico.

La mezcla de polímero espumable sale del troquel de espumación a través de una abertura del troquel que tiene todas las dimensiones de la sección transversal iguales o mayores que 2,5 milímetros (mm) y que tiene un área de la sección transversal perpendicular a la dirección de extrusión de al menos 700 mm cuadrados. Esta gran abertura de sección transversal es necesaria para conseguir una espuma que tenga un espesor final de al menos 50 mm mientras que mantiene la eficacia del agente de soplado y el volumen de huecos final en la espuma bajo.

El caudal de la mezcla de polímero espumable a través del troquel de espumación es mayor que 500 kilogramos por hora (kg/h), preferiblemente 600 kg/h o más, aún más preferiblemente 800 kg/h o más para posibilitar la formación de una espuma de gran sección transversal y maximizar el volumen de espuma producido.

La combinación de estas tres características del proceso de extrusión refleja el hecho de que el proceso de la presente invención extruye una mezcla de polímero espumable que tiene una temperatura relativamente baja (temperatura de espumación) en comparación con los procesos de extrusión típicos usados, por ejemplo, para preparar una espuma térmicamente aislante. El uso de una temperatura de espumación relativamente baja permite controlar la expansión de la mezcla espumable, incluyendo el control sobre la eficacia del agente de soplado mientras se mantiene un control efectivo sobre la dirección de expansión de la celda. Un objeto de la presente invención es contener cuidadosamente y controlar la expansión del agente de soplado y la mezcla de polímero

espumable para minimizar la extensión de la expansión (y, por tanto, el volumen de huecos resultante) así como para obtener anisotropía en el tamaño de celda.

Las propiedades de la presente invención se benefician de una eficacia del agente de soplado relativamente baja. La eficacia del agente de soplado es la razón del volumen de huecos conseguido en una espuma al volumen de huecos teórico conseguible en una espuma para una concentración dada del agente de soplado. Típicamente, la eficacia del agente de soplado para una espuma térmicamente aislante es de aproximadamente 85-95%. En el proceso de la presente invención, la eficacia del agente de soplado es deseablemente menor del 70%, preferiblemente 60% o menos, más preferiblemente 55% o menos.

Para conseguir la anisotropía deseada en el tamaño de celda (dimensión más grande en la dimensión del espesor de la espuma que las dimensiones de anchura o longitud) es necesario restringir la velocidad de extrusión en la dirección de extrusión (la dirección en la que la espuma sale desde el troquel de espuma) de la espuma durante la expansión para inducir la expansión en la dimensión del espesor (x). Un método para restringir la velocidad de extrusión en la dimensión de la longitud es dirigir la espuma a través de un dispositivo de tracción que ralentiza friccionalmente la velocidad de extrusión de la espuma en la dirección de extrusión. Por ejemplo, dirigir la espuma que se está extruyendo a través de un elemento de tracción que comprende cintas transportadoras opuestas que entran en contacto con superficies opuestas de la espuma y circulan a una velocidad de transporte que es menor que la velocidad a la que la espuma se desplazaría en la dirección de extrusión si no estuviera inhibida por el elemento de tracción. Restringir el movimiento de la espuma en la dirección de extrusión fuerza a la espuma a expandirse adicionalmente, fundamentalmente en la dimensión del espesor (x).

También es deseable formar la espuma en su dimensión del espesor según se expande usando elementos de restricción tales como las placas de formación situadas inmediatamente después del troquel y entre el troquel de espumación y el dispositivo o dispositivos de restricción de la velocidad de extrusión de la espuma. Cuando se extruye una plancha de espuma es deseable usar placas de formación paralelas por encima y por debajo de la espuma, separadas por el espesor de la espuma que se está extruyendo. Deseablemente, la separación entre las placas de formación paralelas es un factor de 5 o más, preferiblemente un factor de 8 o más y más preferiblemente un factor de 10 o mayor que la altura de la abertura del troquel de espumación. Las placas de formación deseablemente están revestidas de politetrafluoroetileno para minimizar la fricción entre las placas de formación y la espuma que se desplaza entre las placas de formación. Pueden usarse rodillos de formación o una combinación de placas y rodillos de formación en lugar de solo las placas de formación.

Es deseable mantener la mezcla de polímero espumable a una temperatura dentro del troquel que esté dentro de 6°C, preferiblemente dentro de 3°C de la temperatura de la pared del troquel. Esto significa que la mezcla de polímero espumable está a una temperatura relativamente uniforme y que experimenta un calentamiento de cizalladura mínimo a lo largo de la pared del troquel durante el proceso de extrusión. La temperatura uniforme es deseable para conseguir una formación de celda uniforme dentro de la espuma.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente las realizaciones de la presente invención.

#### *Ejemplos 1 y 2*

En una extrusora de 8 pulgadas (20,32 centímetros), preparar una mezcla de polímeros, por combinación en estado fundido a 185°C, de 90% en peso de un homopolímero de poliestireno caracterizado por que tiene un Pm de 155.000 gramos por mol y una polidispersidad (Pm/Mn) de 4,0 (por ejemplo, PS 641 disponible en Styron Corporation) y un 10% en peso de un homopolímero de poliestireno caracterizado por que tiene un Pm de 195.000 gramos por mol y una Pm/Mn de 2,5 (por ejemplo, PS 680, poliestireno no especializado, disponible en Styron Corporation). Además de los polímeros anteriores, combinar en estado fundido un 25% en peso de un polímero reciclado granulado obtenido reciclando espumas poliméricas preparadas de acuerdo con un proceso correspondiente. Se determina el % en peso basado en las partes en peso relativas de poliestireno.

Combinar en la mezcla de polímeros los siguientes aditivos: 1,3 % en peso de hexabromociclododecano (HBCD), 0,3% en peso de talco, 0,1% en peso pirofosfato tetrasódico (TSPP) y 0,3% en peso de colorante azul. Inyectar en la mezcla de polímeros un 4,3% en peso de un agente de soplado a una presión de mezclado de 193 bar para el Ejemplo 1 y de 198 bares para el Ejemplo 2 para crear una mezcla de polímero espumable. El agente de soplado consiste en 93% en peso de dióxido de carbono y 7% en peso de isobutano, basado en el peso total del agente de soplado. La concentración de agente de soplado es de 0,10 moles de agente de soplado por 100 gramos de polímero termoplástico.

Enfriar la mezcla de polímero espumable usando un intercambiador de calor plano antes de extruir la mezcla de polímero espumable al exterior a través de un troquel de espumación. Ajustar el intercambiador de calor a una temperatura de 113°C.

Extruir la mezcla de polímero espumable a través de un troquel de espumación a presión atmosférica. La presión de la mezcla de polímero espumable en el troquel (presión del troquel) es de 83 bares para el Ejemplo 1 y de 88 bares

para el Ejemplo 2.

El troquel de espumación tiene una abertura rectangular del troquel, a través de cual se extruye la mezcla de polímero espumable, que tiene una anchura de 275 mm. La abertura del troquel tiene una altura de 3,19 mm para el Ejemplo 1 y de 3,20 mm para el Ejemplo 2. El troquel de espumación se ajusta a una temperatura de 113°C. La temperatura de la mezcla de polímero espumable es de aproximadamente 115°C. La caída de presión en la línea de extrusión (es decir, la presión de mezclado menos la presión del troquel) es de 110 bares para ambos Ejemplos.

Extruir la mezcla de polímero espumable desde el troquel de espumación a través de la abertura del troquel a una velocidad de 855 kilogramos por hora y dejar que la mezcla de polímero espumable se expanda entre placas de formación paralelas revestidas con politetrafluoroetileno situadas por encima y por debajo (a cualquier lado de la dimensión del espesor) de la espuma en expansión directamente después del troquel de espumación. La separación entre las placas de formación paralelas para el Ejemplo 1 es un factor de 9,3 mayor que la altura de la abertura del troquel (es decir, 29,7 mm) y para el Ejemplo 2 un factor de 13,6 mayor que la altura de la abertura del troquel para (es decir, 43,5 mm). Las placas de formación se extienden unos 120-200 milímetros a lo largo de la dirección de extrusión de la espuma de polímero.

La espuma de polímero continúa desde las placas de formación paralelas a través de un mecanismo de tracción que comprende cintas transportadoras paralelas situadas por encima y por debajo de la espuma expandida y entra en contacto con la espuma de polímero. Hacer funcionar el elemento de tracción a una velocidad que ralentiza la velocidad de extrusión de la espuma de polímero. Para el Ejemplo 1 se usa una velocidad del elemento de tracción de 4,6 metros por minuto. Para el Ejemplo 2 se usa una velocidad del elemento de tracción de 3,4 metros por minuto.

Recortar las capas superficiales opuestas (aproximadamente 8 mm a cada lado) de la espuma resultante para obtener la espuma del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2. La Tabla 1 proporciona las propiedades de la espuma para el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2.

Tabla 1

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Anchura de la espuma (mm)	687	673
Espesor de la espuma (mm)	75	100
Densidad de la espuma (kg/m <sup>3</sup> )	49	47
Volumen de huecos (% vol del volumen de espuma)	95	96
Tamaño de celda (mm, dimensión del espesor)	0,19	0,20
Tamaño de celda (mm, dimensión de la longitud)	0,11	0,12
Tamaño de celda (mm, dimensión de la anchura)	0,15	0,15
Anisotropía del tamaño de celda promedio	1,5	1,5
Contenido de celdas abiertas (%)	<1%	<1%
Concentración de aditivo de reticulación (% en peso residual y unido)	0	0
Módulo de compresión (MPa, dimensión del espesor)	39,1	45,2
Módulo de tracción (MPa, dimensión del espesor)	38,0	46,9
Módulo de cizalladura promedio en las dimensiones xy y xz (MPa)	16,9	17,9

*Ejemplos 3 y 4*

El proceso de los Ejemplos 3 y 4 se realizó de la misma manera que los procesos de los Ejemplos 1 y 2 con los siguientes cambios.

Preparar una mezcla de polímeros por combinación en estado fundido de un homopolímero de poliestireno caracterizado por que tiene un Pm de 195.000 gramos por mol y una Pm/Mn de 2,5 (por ejemplo, PS 680 poliestireno no especializado disponible en Styron Corporation) con aproximadamente un 28% en peso, por peso del homopolímero de poliestireno, de polímero reciclado de un polímero reciclado granulado obtenido reciclando espumas poliméricas preparadas de acuerdo con un proceso correspondiente.

Combinar en la mezcla de polímeros los siguientes aditivos: 0,15% en peso de estearato de bario, 0,25% en peso de colorante azul, 0,10% en peso de resina de polietileno 2247 de DOWLEX™ (DOWLEX es una marca comercial de The Dow Chemical Company), 0,20% en peso de talco, 0,10% en peso de TSPP, y 1,25% en peso de HBCD. Inyectar en la mezcla de polímeros un 8,6% en peso de un agente de soplado a una presión de mezclado de 190 bares para crear una mezcla de polímero espumable. El % en peso está basado en el peso total de homopolímero de poliestireno. El agente de soplado consiste en 2,3% en peso de isobutano, 14% en peso de dióxido de carbono,

12% en peso de etanol y 71% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano basado en el peso total del agente de soplado. La concentración de agente de soplado es de 0,11 moles por 100 gramos de poliestireno.

5 Enfriar la mezcla de polímero espumable usando un intercambiador de calor plano antes de extruir la mezcla de polímero espumable a través de un troquel de espumación. Ajustar el intercambiador de calor a una temperatura de 109°C.

Extruir la mezcla de polímero espumable a través de un troquel de espumación a presión atmosférica. La presión de la mezcla de polímero espumable en el troquel (presión del troquel) es de 71 bares para el Ejemplo 3 y de 74 bares para el Ejemplo 4.

10 El troquel de espumación tiene una abertura del troquel rectangular a través de cual se extruye la mezcla de polímero espumable que tiene una anchura de 290 mm. La abertura del troquel tiene una altura de 4,18 mm para el Ejemplo 3 y de 3,89 mm para el Ejemplo 4. El troquel de espumación se ajusta a una temperatura de 109°C y la temperatura de la mezcla de polímero espumable en el troquel es 114°C. La presión en el troquel (presión de extrusión) es de 71 bares para el Ejemplo 3 y de 74 bares para el Ejemplo 4. La caída de presión en la línea de extrusión (es decir, la presión de mezclado menos la presión del troquel) es de 109 bares para el Ejemplo 3 y de 106 bares para el Ejemplo 4.

15 Extruir la mezcla de polímero espumable desde el troquel de espumación a través de la abertura del troquel a una velocidad de 850 kilogramos por hora y permitir que la mezcla de polímero espumable se expanda entre las placas de formación paralelas como se ha descrito para los Ejemplos 1 y 2 en espuma de polímero. La separación entre las placas de formación paralelas para el Ejemplo 3 es un factor de 12 mayor que la altura de la abertura del troquel (es decir, 50 mm) y para el Ejemplo 4 un factor de 9,3 mayor que la altura de la abertura del troquel para (es decir, 36 mm).

La espuma de polímero continúa a través de un elemento de tracción como se ha descrito para los Ejemplos 1 y 2. La velocidad del elemento de tracción es de 3,7 metros por minuto para el Ejemplo 3 y de 4,7 metros por minuto para el Ejemplo 4.

25 Recortar las capas superficiales opuestas (aproximadamente de 3 a 6 mm cada lado) de la espuma resultante para obtener la espuma del Ejemplo 3 y el Ejemplo 4. La Tabla 2 proporciona las propiedades de la espuma para el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4.

Tabla 2

Propiedad	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Anchura de la espuma (mm)	696	694
Espesor de la espuma (mm)	100	75
Densidad de la espuma (kg/m <sup>3</sup> )	57	58
Volumen de huecos (% vol del volumen de espuma)	95	94
Tamaño de celda (mm, dimensión del espesor)	0,24	0,21
Tamaño de celda (mm, dimensión de la longitud)	0,17	0,16
Tamaño de celda (mm, dimensión de la anchura)	0,20	0,18
Anisotropía del tamaño de celda promedio	1,3	1,2
Contenido de celdas abiertas (%)	<1	<1
Concentración de aditivo de reticulación (% en peso residual y unido)	0	0
Módulo de compresión (MPa, dimensión del espesor)	49,5	47,4
Módulo de tracción (MPa, dimensión del espesor)	62,4	62,0
Módulo de cizalladura promedio en las dimensiones xy y xz (MPa)	20,8	19,9

30

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de extrusión de espuma, comprendiendo el proceso preparar, a una presión de mezclado, una mezcla de polímero espumable que comprende un polímero termoplástico y un agente de soplado, enfriar la mezcla de polímero espumable y extruirla en una dirección de extrusión a través de un troquel de espumación a una presión del troquel y sacarla del troquel de espumación a través de una abertura del troquel a un caudal en una atmósfera de presión suficientemente baja para permitir que la mezcla de polímero espumable se expanda en una espuma de polímero mientras se desplaza en la dirección de extrusión a una velocidad de extrusión, estando caracterizado adicionalmente el proceso de extrusión de espuma por que:
- 10 a. la presión del troquel es al menos 90 bares menor que la presión de mezclado;
- b. todas las dimensiones de la sección transversal de la abertura del troquel son de al menos 2,5 milímetros y el área de la sección transversal de la abertura del troquel es de al menos 700 milímetros cuadrados;
- 15 c. el caudal de la mezcla de polímero espumable a través de la abertura del troquel es mayor que 500 kilogramos por hora;
- d. la mezcla de polímero espumable se expande entre los elementos restantes situados inmediatamente después del troquel de espumación;
- e. un dispositivo situado después de los elementos de restricción que restringen la velocidad de extrusión de la espuma de polímero respecto a su velocidad de extrusión no restringida;
- y en el que la espuma de polímero está caracterizada por que tiene una matriz continua de polímero termoplástico que define celdas en su interior, un volumen de huecos del 96 por ciento en volumen o menos basado en el volumen total de espuma de polímero, una razón dimensional del tamaño de celda en la dimensión del espesor de la espuma de polímero a su dimensión de anchura y longitud que es mayor que uno, y un espesor de 50 milímetros o más, un módulo de compresión y módulo de tracción en la dimensión del espesor que es mayor que 35 mega pascales y un módulo de cizalladura promedio entre sus dimensiones de espesor/anchura y espesor/longitud que es mayor que dieciséis mega pascales.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente por que la diferencia de temperatura entre el troquel y la mezcla de polímero espumable dentro del troquel es menos de seis grados centígrados.
3. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente por que la diferencia de presión entre la presión de mezclado y la presión del troquel es de al menos 100 bares.
- 30 4. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente por que la mezcla de polímero espumable comprende un agente de soplado seleccionado de dióxido de carbono, isómeros de butano, y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
5. El proceso de la reivindicación 4, caracterizado adicionalmente por que la mezcla de polímero espumable comprende al menos 0,08 moles de agente de soplado por cien gramos de polímero termoplástico.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente por que la mezcla de polímero espumable comprende poliestireno.
7. El proceso de la reivindicación 6, caracterizado adicionalmente por que el poliestireno tiene un peso molecular promedio ponderal de 140.000 gramos por mol o mayor.
- 40 8. El proceso de la reivindicación 6, caracterizado adicionalmente por que la mezcla de polímero espumable comprende dióxido de carbono a una concentración en un intervalo de 0,5 a 5 por ciento en peso basado en el polímero termoplástico en la mezcla de polímero espumable y el troquel de espumación está a una temperatura en un intervalo entre 105 y 120 grados centígrados.
- 45 9. Una espuma de polímero termoplástico extruida que comprende una matriz continua de polímero termoplástico que define celdas en su interior y caracterizada por que tiene un volumen de huecos del 96 por ciento o menor basado en el volumen total de espuma de polímero, una razón dimensional del tamaño de celda en la dimensión del espesor de la espuma de polímero a cualquier dimensión ortogonal de la espuma de polímero que es mayor que uno; un espesor de 50 milímetros o mayor; un módulo de compresión y un módulo de tracción en la dimensión del espesor que es mayor que 35 mega pascales y un módulo de cizalladura promedio entre las dimensiones de espesor/anchura y espesor/longitud que es mayor que 16 mega pascales.
- 50 10. La espuma de polímero termoplástico extruida de la reivindicación 9, caracterizada adicionalmente por que la matriz de polímero termoplástico comprende al menos un 90 por ciento en peso de homopolímero de poliestireno basado en el peso total de la matriz de polímero termoplástico.
11. La espuma de polímero termoplástico extruida de la reivindicación 9, caracterizada adicionalmente por que tiene

una concentración de aditivo de reticulación residual y unido que es menos del cinco por ciento en peso basado en el peso total de polímero termoplástico.

12. La espuma de polímero termoplástico extruida de la reivindicación 9, caracterizada adicionalmente por que tiene al menos una espuma de polímero adicional laminada a la misma.