

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 139**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2010** **E 10754628 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 2486086**

54 Título: **Espuma de poliestireno extruida con distribución amplia del contenido de comonomero**

30 Prioridad:

06.10.2009 US 248898 P

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

24.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HOOD, LAWRENCE y
DESHANO, BRIAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 571 139 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 poliestireno extruida con distribución amplia del contenido de comonomero

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un artículo de espuma polimérica extruida y un procedimiento para preparar el artículo de espuma polimérica extruida.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Cuando se usa agua como agente de soplado, la preparación de una espuma polimérica extruida que tenga una calidad de piel deseable es un reto. El agua tiende a provocar pequeños agujeros indeseables (también conocidos como agujeros de soplado) que pueden quebrantar la superficie de una espuma. Las referencias de la técnica anterior ofrecen algunas vías para reducir los efectos indeseables de un agente de soplado acuoso en la preparación de espumas extruidas.

- 15 La publicación PCT WO/2008/140892 describe que el uso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) que tiene un índice de polidispersidad menor que 2,5 en combinación con un agente de soplado que comprende agua y un compuesto fluorado puede producir una espuma polimérica que tiene una buena calidad de piel que está exenta de agujeros de soplado. Esta referencia no caracteriza buena calidad de piel respecto a suavidad, sólo en términos de defectos visibles. Incluso la superficie de una espuma que está exenta de defectos visibles puede tener una rugosidad superficial detectable al tacto en la forma de, por ejemplo, textura de piel de naranja.

- 20 La patente de EE.UU. 5.380.767 describe que aumentar la solubilidad en agua de una composición de un polímero estirénico, o incluir un aditivo en la composición de polímero estirénico que acrecienta la solubilidad en agua de la composición de polímero estirénico, puede producir una espuma monomodal de celdas cerradas a partir del polímero estirénico incluso con un agente de soplado acuoso. Esta referencia no discute la calidad de la superficie de la espuma resultante, particularmente la suavidad de la superficie de la espuma.

- 25 La solicitud internacional número PCT/US09/038718 describe el uso de un copolímero SAN que tiene un sesgo cero o positivo en la distribución de la composición de acrilonitrilo (AN) copolimerizado que puede producir espuma polimérica extruida que tiene alta calidad de la piel, incluso con un agente de soplado acuoso. Esta referencia no caracteriza buena calidad de la piel respecto a suavidad, sólo en términos de defectos visibles. Incluso una superficie de espuma que esté exenta de defectos puede tener una rugosidad superficial detectable al tacto.

- 30 Es deseable avanzar más en la técnica de preparación de espuma polimérica termoplástica extruida que tenga una piel superficial de alta calidad, particularmente una piel suave, a la vez que use un agente de soplado acuoso, sobre estos métodos conocidos.

Breve compendio de la invención

- 35 La presente invención avanza en la técnica de la espuma de poliestireno extruido (XPS) descubriendo un método nuevo e inventivo para conseguir espuma de XPS que tiene una piel de alta calidad y superficie suave incluso con un agente de soplado acuoso. La invención resuelve el problema de conseguir no sólo una superficie exenta de defectos sino conseguir una piel superficial que es suave al tacto incluso cuando se usa un agente de soplado acuoso.

- 40 Sorprendentemente, se puede preparar espuma de copolímero SAN que tiene una piel superficial suave y exenta de defectos con un agente de soplado acuoso usando un SAN caracterizado por una distribución de comonomero de acrilonitrilo (AN) copolimerizado media que tiene una amplitud a media altura que es mayor que 2,5 por ciento en peso (% p), medida a media altura de pico de una curva de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado para el copolímero de estireno-acrilonitrilo

- 45 En un primer aspecto, la presente invención es un artículo de espuma polimérica extruida que comprende una matriz polimérica con una fase polimérica termoplástica continua, definiendo la matriz polimérica una multitud de celdas en la misma y teniendo la fase polimérica termoplástica continua una fase continua de polímero de estireno-acrilonitrilo caracterizada por tener: (a) un contenido de acrilonitrilo de 20 por ciento en peso o menos y cinco por ciento en peso o más, con el tanto por ciento en peso basado en el peso total del copolímero de estireno-acrilonitrilo; (b) un contenido de comonomero de acrilonitrilo medio que excede su mediana de contenido de comonomero de acrilonitrilo; y (c) una distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado media que tiene una amplitud a media altura que es mayor que 2,5 por ciento en peso, medida a media altura de pico de una curva de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado para el copolímero de estireno-acrilonitrilo.

En un segundo aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar el artículo de espuma polimérica extruida del primer aspecto, procedimiento que comprende: (a) proporcionar una composición polimérica termoplástica espumable que comprende un agente de soplado acuoso y una fase continua de polímero de estireno-

acrilonitrilo a una temperatura y presión iniciales que causan que la composición polimérica termoplástica espumable esté en un estado ablandado; y (b) extruir la composición polimérica termoplástica espumable a través de una boquilla de espumación en una atmósfera a una presión y temperatura más bajas que la temperatura y presión iniciales y dejar que la composición polimérica espumable se expanda hasta un artículo de espuma polimérica extruida; en donde el procedimiento se caracteriza además por tener el copolímero de estireno-acrilonitrilo un contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado de 20 por ciento en peso o menos y cinco por ciento en peso o más, con el tanto por ciento basado en el peso total del copolímero de estireno-acrilonitrilo, un contenido de comonomero de acrilonitrilo medio que excede su mediana de contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado y una distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado media que tiene una amplitud a media altura que es mayor que 2,5 por ciento en peso, medida a media altura de pico de una curva de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado para el copolímero de estireno-acrilonitrilo.

El procedimiento de la presente invención es útil para la fabricación del artículo de espuma de XPS de la presente invención. La espuma de XPS de la presente invención es útil como, por ejemplo, material de aislamiento térmico.

Descripción detallada de la invención

Los métodos de prueba se refieren al método de prueba más reciente a partir de la fecha de prioridad de este documento cuando no se indica una fecha con el número de método de prueba. Las referencias a métodos de prueba contienen tanto una referencia a la sociedad de la prueba como el número del método de prueba. Se aplican en la presente memoria las siguientes abreviaturas e identificaciones del método de ensayo: ASTM se refiere a la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales; EN se refiere a Norma Europea; DIN se refiere al Instituto Alemán para Normalización; e ISO se refiere a la Organización Internacional para la Estandarización.

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

Los artículos de espuma polimérica tienen una superficie primaria que es una superficie del artículo que tiene un área de superficie plana igual al área de superficie plana mayor de todas las superficies del artículo. Área de superficie plana es el área de una superficie proyectada sobre un plano, a fin de evitar la consideración para texturas superficiales en el artículo.

El artículo de la presente invención es un artículo de espuma polimérica extruida. Los artículos de espuma polimérica extruida son característicamente únicos de otros tipos de artículos de espuma polimérica extruida tales como artículos de espuma polimérica expandida tanto en su método de fabricación como características del artículo. De manera general, la espuma extruida es una estructura continua, sin interrupciones, de celdas interconectadas que resultan de una única composición espumable que se expande a una única estructura de espuma extruida. Sin embargo, una realización de espuma extruida incluye espuma de hebras". La espuma de hebras comprende múltiples hebras extruidas de espuma definidas por pieles poliméricas continuas, con las pieles de espumas adyacentes adheridas unas a otras. Las pieles poliméricas en espumas de hebras se extienden solamente en la dirección de extrusión de la hebra y no encierran grupos de celdas porque los extremos de las hebras no están cubiertos por pieles. En contraste, la espuma de burbujas expandida tiene una red continua característica de pieles de burbuja poliméricas que encapsulan colecciones de celdas de espuma dentro de la espuma. Las pieles de burbuja poliméricas tienen una densidad más alta que las paredes de celda dentro de las pieles de burbuja. Las pieles de burbuja poliméricas se extienden en múltiples direcciones y conectan cualquier superficie de la espuma a una superficie de espuma opuesta, y generalmente interconectan todas las superficies de la espuma. Las pieles de burbuja poliméricas son pieles residuales de cada burbuja de espuma que se expandió para formar la espuma. Las pieles de burbuja coalescen entre sí para formar una estructura de espuma que comprende múltiples burbujas de espuma expandidas. Las pieles de burbuja tienden a ser más desmenuzables que la espuma extruida, porque pueden fracturarse a lo largo de la red de las pieles de burbujas. Además, la red de las pieles de burbujas proporciona un corto térmico continuo desde cualquier lado de la espuma hasta un lado opuesto, lo que es indeseable en un material de aislamiento térmico.

El artículo de espuma polimérica extruida de la presente invención comprende una matriz polimérica que define una multitud de celdas en la misma. Los artículos de espuma polimérica tienen una matriz polimérica continua con celdas distribuidas dentro de la matriz polimérica y definidas por la matriz polimérica. Los artículos de la presente invención son artículos de espuma polimérica con una matriz polimérica continua que comprende una fase polimérica termoplástica continua. Por lo tanto, la fase polimérica termoplástica define las celdas como parte de la matriz polimérica. Pueden existir polímeros termoendurecibles dentro de la matriz polimérica, a condición de que la matriz tenga una fase polimérica termoplástica continua. Deseablemente, más que 50 por ciento en peso (% p), preferiblemente 75 % en peso o más, más preferiblemente 80% en peso o más, aún más preferiblemente 85% en peso o más, y puede ser 90% en peso o más, 95% en peso o más e incluso 100% en peso de la matriz polimérica puede ser polímero termoplástico, en base al peso de la matriz polimérica.

La fase polimérica termoplástica continua comprende copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) continuo. La fase polimérica termoplástica continua puede comprender polímeros termoplásticos además de copolímero SAN, pero preferiblemente la fase polimérica termoplástica continua, y la propia matriz polimérica, es más que 50 por ciento en

peso (% p), preferiblemente 75% en peso o más, más preferiblemente 80% en peso o más, aún más preferiblemente 85% en peso o más, y puede ser 90% en peso o más, 95% en peso o más e incluso 100% en peso de copolímero SAN en base al peso de la fase polimérica termoplástica, el peso de la matriz polimérica, o tanto el peso de la fase polimérica termoplástica y el peso de la matriz polimérica.

- 5 El copolímero SAN consiste en uno o más que un tipo de copolímero SAN. El copolímero SAN de la composición de copolímeros SAN puede ser un copolímero de bloques, un copolímero al azar, lineal, ramificado o cualquier combinación de tales tipos de copolímeros SAN. Los componentes de AN polimerizados constituyen típicamente el 20% en peso o menos, más típicamente 15% en peso o menos en base al peso total del copolímero SAN. Además, los componentes de AN polimerizado constituyen deseablemente el cinco % en peso o más, preferiblemente diez %
- 10 en peso o más, en base al peso total de copolímero SAN. Si la concentración de AN copolimerizado está por debajo de cinco % en peso, el copolímero SAN tiene el riesgo de tener una solubilidad en agua indeseablemente baja, lo que obstaculiza el uso de agentes de soplado acuosos.

- Además, el copolímero SAN tiene un contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado medio que excede su mediana de contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado. Al mismo tiempo, el copolímero SAN tiene una distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado media que tiene una amplitud a media altura que es mayor que 2,5% en peso, medida a media altura de pico de una curva de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado para el copolímero de estireno-acrilonitrilo. La curva de distribución del contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado es evidente en un gráfico que tiene la concentración de comonomero copolimerizado en % en peso en el eje x y la frecuencia de aparición en el eje y. Se determina la amplitud de la distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado identificando el pico en la curva de distribución del contenido de comonomero que corresponde a la aparición más alta de comonomero de acrilonitrilo. Se identifica el tanto por ciento de comonomero en cada lado de este pico que tiene una aparición de comonomero igual a la mitad de la del pico (esto es, a media altura de pico). El valor absoluto de la diferencia entre estos dos porcentajes es la amplitud de la distribución del comonomero de acrilonitrilo copolimerizado, determinada a medio pico de la curva de distribución del comonomero de acrilonitrilo copolimerizado. Si un copolímero SAN comprende una mezcla de dos o más copolímeros SAN que tienen diferentes curvas de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado, se determina la amplitud de la distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado determinada a medio pico de la curva de distribución del comonomero de acrilonitrilo copolimerizado para cada copolímero SAN en la mezcla y se promedian entre sí usando una media ponderada en base al % en peso de cada copolímero para determinar el valor medio. Si el copolímero SAN solamente contiene un copolímero SAN que tiene una única curva de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado, entonces el valor de amplitud para ese copolímero SAN sirve como valor "medio" para el copolímero SAN.

La matriz polimérica puede estar exenta de ciertos polímeros, que incluyen copolímeros de estireno-butadieno, particularmente los que tienen un peso molecular medio ponderal de 100.000 a 140.000 gramos por mol.

- 35 Sorprendentemente, la extrusión de un polímero termoplástico que tiene la composición de la matriz polimérica como se acaba de describir es capaz de formar un artículo de espuma polimérica termoplástica que tiene una piel superficial que es suave al tacto a la vez que se usa un agente de soplado acuoso, pero sin requerir el uso de un aditivo soluble en agua, o el uso de un copolímero SAN que tiene un sesgo cero o positivo en su distribución de composición de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado. El polímero termoplástico y/o matriz polimérica del presente artículo de espuma polimérica extruida puede estar exento de uno cualquiera, cualquier combinación de más que uno e incluso exento de todos de los siguientes: aditivos para aumentar la solubilidad en agua en la matriz polimérica, y copolímero SAN que tiene un sesgo cero o positivo en la distribución de composición de AN copolimerizado.

- El artículo de espuma polimérica termoplástica extruida puede comprender además uno o cualquier combinación de más que un tipo de aditivo. Ejemplos de tipos de aditivos incluyen: agentes atenuantes 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 nucleantes (por ejemplo, talco y silicato de magnesio); agentes ignífugos (por ejemplo, agentes ignífugos bromados tales como hexabromociclododecano y polímeros y copolímeros bromados, agentes ignífugos fosforados tales como trifenilfosfato, 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). Es particularmente deseable que el artículo de espuma polimérica termoplástica extruida comprenda agentes atenuantes de la radiación infrarroja para minimizar la conductividad térmica a través del artículo. Los aditivos están típicamente dispersos dentro de la matriz polimérica, generalmente dentro de la fase polimérica termoplástica continua, y están presentes en una concentración de hasta 15% en peso en base al peso total del polímero en el artículo de espuma polimérica.

- El artículo de espuma polimérica termoplástica extruida de la presente invención tiene deseablemente una densidad de 64 kilogramos por metro cúbico (kg/m^3) o menos, preferiblemente 55 kg/m^3 o menos, más preferiblemente 50 kg/m^3 o menos, aún más preferiblemente 48 kg/m^3 o menos, incluso más preferiblemente 36 kg/m^3 o menos, y puede tener una densidad de 33 kg/m^3 o menos e incluso 30 kg/m^3 o menos. De manera general, la densidad es 18

kg/m³ o más, a fin de asegurar la integridad mecánica durante la manipulación. La densidad de la espuma se determina según el método ASTM D-1622-03.

La espuma polimérica puede ser de celdas abiertas o cerradas, pero preferiblemente es de celdas cerradas. Una espuma de celdas abiertas tiene un contenido de celdas abiertas de 30% o más. Una espuma de celdas cerradas tiene un contenido de celdas abiertas menor que 30%. Deseablemente, la espuma de la presente invención tiene un contenido de celdas abiertas de 20% o menos, preferiblemente 10% o menos, más preferiblemente 5% o menos, aún más preferiblemente 1% o menos y puede tener un contenido de celdas abiertas de 0%. Se determina el contenido de celdas abiertas según el método ASTM 6226-05.

Las celdas de la espuma polimérica tienen deseablemente un tamaño de celda medio, o tamaño de celda vertical medio, de 0,05 milímetros, preferiblemente 0,10 milímetros o más y más preferiblemente 0,15 milímetros o más. Al mismo tiempo, las celdas del artículo de espuma polimérica tienen deseablemente un tamaño de celda medio (tamaño de celda vertical medio), de un milímetro o menos, preferiblemente 0,5 milímetros o menos, más preferiblemente 0,35 milímetros o menos. Se determina el tamaño medio de celda según el método ASTM D-3576-04. La espuma polimérica puede tener una distribución de tamaños de celda multimodal (que incluye bimodal) o monomodal. El tamaño vertical de celda se refiere a la dimensión de la celda en una dirección vertical. La dirección vertical corresponde a una dimensión del espesor de la espuma, la cual es perpendicular a una superficie primaria de la espuma.

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de extrusión de espuma adecuado para preparar el artículo de espuma polimérica termoplástica de la presente invención. El procedimiento de extrusión puede ser continuo o semicontinuo (por ejemplo, extrusión acumulativa). En un procedimiento general de extrusión, se prepara una composición polimérica termoplástica espumable de un a composición polimérica termoplástica con un agente de soplado en un extrusor calentando una composición polimérica termoplástica para ablandarla, mezclando una composición de agente de soplado junto con la composición polimérica termoplástica ablandada a una temperatura inicial (de mezcla) y a una presión inicial que impida una expansión del agente de soplado en ninguna extensión significativa (preferiblemente, que impida cualquier expansión del agente de soplado) y después se expelle la composición espumable a través de una boquilla hacia un entorno que tiene una temperatura y una presión por debajo de la temperatura inicial y presión inicial. Tras expeler la composición espumable hacia la zona de menor presión, el agente de soplado expande el polímero termoplástico hasta una espuma polimérica termoplástica. Deseablemente, se enfría la composición espumable después de mezclar y antes de expelerla a través de la boquilla. En un procedimiento continuo, es deseable expeler la composición espumable a una velocidad esencialmente constante hacia la zona de menor presión para permitir una espumación esencialmente continua.

La extrusión acumulativa es un procedimiento semicontinuo que comprende: 1) mezclar un material termoplástico y una composición de agente de soplado para formar una composición polimérica espumable; 2) extruir la composición polimérica espumable hacia una zona de retención mantenida a una temperatura y presión que no dejen que la composición polimérica espumable se espume; teniendo la zona de retención una boquilla que define un orificio que se abre hacia una zona de menor presión, a la cual la composición polimérica espumable se espuma, y una compuerta abatible que 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 polimérica espumable para expelerla de la zona de retención a través del orificio de la boquilla hacia la zona de menor presión, y 4) dejar que la composición polimérica espumable expelida se expanda para formar la espuma. La patente de EE.UU. 4.323.528 describe tal procedimiento en un contexto de preparación de espumas poliolefinicas, el cual es sin embargo fácilmente adaptable a espumas poliméricas aromáticas.

También son realizaciones adecuadas del presente procedimiento de extrusión procedimientos de espuma coalescida. Las patentes de EE.UU. 3.573.152 y 4.824.720 contienen descripciones de procedimientos de espuma coalescida. En general, durante un procedimiento de espuma coalescida una composición polimérica espumable se extruye a través de una boquilla que contiene múltiples orificios orientados de tal modo que cuando la composición polimérica espumable se expande tras la extrusión las hebras resultantes de polímero espumante contactan unas con otras y coalescen parcialmente entre sí. La espuma resultante ("espuma de hebras") es una composición de hebras de espuma que se extienden en la dirección de extrusión de la espuma. Una piel define típicamente cada hebra en la espuma coalescida. Aunque los procedimientos de espuma coalescida son adecuados, el procedimiento puede estar exento de formar hebras de espuma independientes y fusionar posteriormente las hebras entre sí para formar una espuma de hebras.

En el procedimiento de la presente invención, se proporciona una composición polimérica termoplástica espumable que comprende un agente de soplado acuoso y una fase continua de copolímero SAN a una temperatura y presión iniciales que causan que la composición polimérica termoplástica espumable esté en un estado ablandado - ablandado lo suficiente para sufrir extrusión sin destruir el polímero. La composición polimérica termoplástica espumable comprende una composición polimérica termoplástica que es como se describió para la matriz polimérica del artículo de espuma de la presente invención (la composición polimérica termoplástica espumable se convierte esencialmente en la matriz polimérica termoplástica de la espuma resultante). Como se describió anteriormente, el copolímero SAN tiene un contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado de 20% en peso o menos en base al peso total del copolímero SAN, un contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado medio que

excede la mediana del contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado, y que tiene una amplitud de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado mayor que 2,5% en peso, medida a la mitad de altura del pico de una curva de distribución del contenido de acrilonitrilo.

5 La composición polimérica termoplástica espumable, como con la matriz polimérica descrita anteriormente, puede comprender aditivos como se describió anteriormente.

10 La composición polimérica termoplástica espumable comprende además un agente de soplado acuoso, lo que significa que el agente de soplado comprende agua. Deseablemente, el agua está presente en una concentración de 0,5% en peso o más, preferiblemente 0,9% en peso o más para maximizar el uso de un agente de soplado económicamente rentable. Al mismo tiempo, el agua está presente típicamente en una concentración de 1,7% en peso o menos, más típicamente 1,2% en peso o menos. Las concentraciones de agua son relativas al polímero total en la composición polimérica termoplástica espumable.

15 Además de agua, el agente de soplado puede comprender uno cualquiera o cualquier combinación de más que un agente de soplado adicional. Agentes de soplado adicionales adecuados incluyen: gases inorgánicos tales como dióxido de carbono, argón, nitrógeno, y aire; agentes de soplado orgánicos tales como hidrocarburos alifáticos y cíclicos que tienen de uno a nueve átomos de carbono, que incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano y ciclopentano; alcanos y alquenos completa o parcialmente halogenados que tienen de uno a cinco átomos de carbono, preferiblemente que estén 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)); polímeros y copolímeros parcial o completamente halogenados, deseablemente polímeros y copolímeros fluorados, aún más preferiblemente polímeros y copolímeros libres de cloro. alcoholes alifáticos que tienen de uno a cinco átomos de carbono, tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; compuestos que contienen el grupo carbonilo, tales como acetona, 2-butanona y acetaldehído; compuestos que contienen el grupo éter, tales como éter dimetilico, éter dietílico, éter metiletilico; compuestos tipo carboxilatos, tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo; agentes de soplado químicos y de tipo ácido carboxílico, tales como azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfo-hidrazida, 4,4-oxibencenosulfonilsemicarbazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazinotriazina y bicarbonato de sodio.

30 Una realización deseable usa un agente de soplado que comprende, y puede consistir en, agua y dióxido de carbono.

35 Se extruye la composición polimérica termoplástica espumable ablandada a través de una boquilla de espumación hacia una atmósfera a una presión y temperatura más bajas que la temperatura y presión iniciales. La boquilla de extrusión tiene una temperatura del labio de la boquilla que es deseablemente 60 grados Celsius (°C) o más alta, preferiblemente 65°C o más alta, aún más preferiblemente 70°C o más alta. Al mismo tiempo la temperatura del labio de la boquilla es deseablemente 90°C o más baja. Se deja que la composición polimérica termoplástica espumable extruida se expanda hasta un artículo de espuma polimérica que tiene una piel superficial suave y que tiene las características descritas para el artículo de la presente invención.

40 Se puede aplicar un enfriamiento afirmativo a la composición polimérica termoplástica espumante o espumada, o se puede producir un enfriamiento meramente siendo extruida en un entorno de menor temperatura que en el extrusor.

El artículo de espuma polimérica termoplástica extruida resultante es un artículo de la presente invención.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones de la presente invención.

45 Las siguientes cuatro resinas se usan para preparar muestras, y se pueden preparar usando bien un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) o bien tres reactores de tubo agitados (STR) en serie:

Resina	Mw	Mn	Índice de polidispersidad (Mw/Mn)	Método de preparación	Media del % en peso de AN	Mediana del % en peso de AN	% en peso de AN, anchura de pico a ½ altura
1	122,7	54,1	2,27	CSTR	15,34	15,54	2,1
2	150,1	66,6	2,25	CSTR	15,62	15,80	1,8
3	118,1	49,7	2,38	STR	14,90	14,86	3,9

Resina	Mw	Mn	Índice de polidispersidad (Mw/Mn)	Método de preparación	Media del % en peso de AN	Mediana del % en peso de AN	% en peso de AN, anchura de pico a ½ altura
4	147,4	59,6	2,47	STR	15,16	15,01	3,62

Los Ejemplos Comparativos A(i)-(iii) usan una composición polimérica termoplástica que es una mezcla 50/50 en peso de las Resinas 1 y 2. El % de AN medio a ½ de altura de pico para los Ejemplos Comparativos es 2,0. La mediana de % en peso de AN también excede el % en peso de AN medio en esta composición polimérica.

- 5 Los Ejemplos 1(i)-(iii) usan composición polimérica termoplástica que es una mezcla 50/50 en peso de las Resinas 3 y 4. El % en peso de AN medio a ½ de altura de pico para los Ejemplos 1(a)-(e) es 3,74. El % en peso de AN medio excede la mediana de % en peso de AN para esta composición polimérica.

- 10 Se alimenta la composición polimérica termoplástica apropiada a una velocidad de 91 kilogramos (200 libras) por hora en un extrusor a una temperatura inicial (de mezcla) de aproximadamente 200 grados Celsius (°C). Se añaden los siguientes aditivos: 0,2% en peso de estearato de bario, 0,3% en peso de polietileno lineal de baja densidad (polietileno de tipo DOWLEX® 2247g, DOWLEX es una marca registrada de The Dow Chemical Company), 0,15% de talco, 0,74% en peso de Saytex® HP-900, hexabromociclododecano (Saytex es una marca registrada de Albemarle Corp.), 0,11% en peso de ECN1280, resina epoxi novolaca de orto-cresol, y 0,11% en peso de Irganox®B215, estabilizador térmico (Irganox es una marca registrada de CIBA Specialty Chemicals Corp.), donde el
- 15 % en peso está basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica.

Se forma una composición polimérica espumable añadiendo una composición de agente de soplado que consiste en 7,5% en peso de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,2% en peso de dióxido de carbono y 0,9% en peso de agua. Como antes, el % en peso es relativo al peso total de la composición polimérica termoplástica.

- 20 Se enfría la composición polimérica espumable hasta una temperatura de 132°C. Se extruye la composición polimérica espumable a través de una boquilla de ranura que tiene un ancho de ranura de 13,3 centímetros (5,25 pulgadas) a presión atmosférica (aproximadamente 101,3 kPa (760 milímetros de mercurio)) y se deja expandir hasta un artículo de espuma polimérica termoplástica que tiene la dimensión en sección transversal reportada en la Tabla 1 (a continuación). Usando diferentes temperaturas del labio de la boquilla para las muestras (1)-(111) como sigue: (i) tiene una temperatura del labio de la boquilla de 70°C; (ii) 80°C, y (iii) 90°C.

- 25 Se caracteriza la calidad de la piel superficial para la superficie primaria y una superficie opuesta a la superficie primaria para cada muestra y después se promedia el valor de calidad para cada una de esas superficies para obtener un valor de calidad de piel superficial medio.

Las características y propiedades de los artículos de espuma polimérica termoplástica resultantes se enumeran en la Tabla 1:

- 30 Tabla 1

Propiedad	Ejemplo					
	A(i)	A(ii)	A(iii)	1(i)	1(ii)	1(iii)
Calidad de piel superficial media ^a	7	6	5	8	8	8
Densidad (kg/m ³)	31,4	31,4	31,7	31,9	31,9	32,0
Área de sección transversal (cm ²)	56,1	51,6	49,7	56,1	54,2	54,2
Tamaño de celda vertical medio (mm)	0,20	0,18	0,18	0,19	0,18	0,17
Contenido de celdas abiertas (%)	544 (1,2)	1,8	1,6	2,9	2,1	2,0

^a Se evalúa la calidad de la piel usando la siguiente escala: 5 = rugosidad superficial discernible al tacto; 7 = superficie suave al tacto pero marcas visiblemente aparentes; 9 = superficie suave al tacto y visiblemente uniforme.

- 5 Los datos en la Tabla 1 revelan un resultado sorprendente que, siendo todo lo demás igual, los artículos de espuma polimérica termoplástica preparados usando un SAN que tiene una distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado media que tiene una amplitud a media altura que es mayor que 2,5% en peso, medida a media altura de pico de una curva de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado para el copolímero de estireno-acrilonitrilo, y un % en peso de AN medio que excede a la mediana de % en peso de AN produce una superficie de piel de calidad más alta que artículos de espuma polimérica termoplástica preparados usando un SAN que tiene una amplitud de contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado media menor que 2,5% en peso, medida a media altura de pico, y una mediana de % en peso de AN que excede el % en peso de AN medio cuando se prepara usando una temperatura del labio de la boquilla en un intervalo de 70°C a 90°C.

10

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de espuma polimérica extruida que comprende una matriz polimérica con una fase polimérica termoplástica continua, definiendo la matriz polimérica una multitud de celdas en la misma y teniendo la fase polimérica termoplástica continua una fase continua de polímero de estireno-acrilonitrilo caracterizada por tener:
 - 5 a. un contenido de acrilonitrilo de 20 por ciento en peso o menos y cinco por ciento en peso o más, con el tanto por ciento en peso basado en el peso total del copolímero de estireno-acrilonitrilo;
 - b. un contenido de comonomero de acrilonitrilo medio que excede su mediana de contenido de comonomero de acrilonitrilo; y
 - 10 c. una distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado media que tiene una amplitud a media altura que es mayor que 2,5 por ciento en peso, medida a media altura de pico de una curva de distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado para el copolímero de estireno-acrilonitrilo.
2. El artículo de espuma polimérica extruida de la reivindicación 1, que comprende además atenuador de radiación infrarroja dispersado dentro de la fase polimérica termoplástica continua.
3. El artículo de espuma polimérica extruida de la reivindicación 1, caracterizado además por tener una densidad de 15 32 kilogramos por metro cúbico o menos y un contenido de celdas abiertas de 30% o menos.
4. Un procedimiento para preparar el artículo de espuma polimérica de la reivindicación 1, procedimiento que comprende:
 - 20 a. proporcionar una composición polimérica termoplástica espumable que comprende un agente de soplado acuoso y una fase continua de polímero de estireno-acrilonitrilo a una temperatura y presión iniciales que causan que la composición polimérica termoplástica espumable esté en un estado ablandado; y
 - b. extruir la composición polimérica termoplástica espumable a través de una boquilla de espumación en una atmósfera a una presión y temperatura más bajas que la temperatura y presión iniciales y dejar que la composición polimérica espumable se expanda hasta un artículo de espuma polimérica extruida
- 25 en donde el procedimiento se caracteriza además por tener el copolímero de estireno-acrilonitrilo un contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado de 20 por ciento en peso o menos y cinco por ciento en peso o más, con el tanto por ciento basado en el peso total del copolímero de estireno-acrilonitrilo, un contenido de comonomero de acrilonitrilo medio que excede su mediana de contenido de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado y una distribución de comonomero de acrilonitrilo copolimerizado media que tiene una amplitud a media altura que es mayor que 2,5 por ciento en peso, medida a media altura de pico de una curva de distribución de comonomero de 30 acrilonitrilo copolimerizado para el copolímero de estireno-acrilonitrilo.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, caracterizado además por que la boquilla de espumación tiene una temperatura del labio de la boquilla en un intervalo de 60 grados Celsius a 90 grados Celsius.
6. El procedimiento de la reivindicación 4, caracterizado además por que la composición polimérica termoplástica espumable tiene atenuador de radiación infrarroja dispersado en la misma.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 4, caracterizado además por que el agente de soplado acuoso comprende al menos cinco por ciento en peso de agua en base al peso total del agente de soplado.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, caracterizado además por que el agente de soplado acuoso comprende agua y dióxido de carbono.