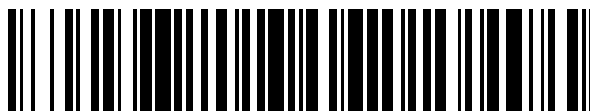


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 469**

51 Int. Cl.:

B29B 11/14 (2006.01)
B29K 81/00 (2006.01)
B29C 44/08 (2006.01)
B29K 105/04 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/36 (2006.01)
B29C 51/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/EP2012/076116**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092689**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12809801 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2794741**

54 Título: **Artículos de espuma termoformados**

30 Prioridad:

22.12.2011 US 201161579112 P
16.02.2012 EP 12155762
12.10.2012 EP 12188357

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2016

73 Titular/es:

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA, LLC.
(100.0%)
4500 McGinnis Ferry Road
Alpharetta, GA 30005-3914, US

72 Inventor/es:

AXELRAD, SHARI W;
GAUTAM, KESHAV;
KLESING, ARMIN;
EL-HIBRI, MOHAMMAD JAMAL;
SHELLES, MARC y
KENKARE, NIRUPAMA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 590 469 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

Artículos de espuma termoformados

- 5 Esta solicitud reivindica prioridad a la solicitud provisional de Estados Unidos n.º 61/579112 presentada el 22 de diciembre de 2011 y a las solicitudes europeas n.º 12155762.3 presentada el 16 de febrero de 2012 y n.º 12188357.3 presentada el 12 de octubre de 2012.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a un método para fabricar un artículo de espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformada y dicho artículo fabricado a partir del mismo.

Antecedentes de la invención

- 15 En aplicaciones de poco peso a través de los múltiples segmentos del mercado tales como de transporte, electrónica móvil, materiales de construcción, enseres domésticos, bandejas de servicios de alimentación y médico, los artículos deben cumplir ciertos requisitos, incluyendo de forma destacable una alta relación de resistencia a peso, dureza, estabilidad dimensional en uso, aislamiento térmico, aislamiento acústico, transparencia a radiofrecuencias, resistencia a fluidos de aviación tales como fluido hidráulico, combustible, fluidos de limpieza, desinfectantes, insecticidas, adhesivos, pinturas y recubrimientos.

- 25 En aplicaciones de transporte, de forma destacable aviones, es especialmente deseable maximizar la reducción del peso de un modo que no comprometa la resistencia y/o propiedades químicas de cualquier componente fabricado a partir de un material termoplástico. Un modo de reducir el peso de un componente particular de los aviones es fabricar el componente a partir de un material que tenga una densidad relativamente baja. Disminuyendo la densidad de los materiales usado para fabricar partes de aviones, puede conseguirse un rendimiento mejorado de peso/resistencia. Por supuesto, cualquier reducción en el peso no puede provenir a expensas de una reducción significativa en la resistencia y/o las propiedades químicas, tal como, de forma destacable, su resistencia a líquidos de los aviones. Las características de inflamabilidad son especialmente importantes en aplicaciones de aviones y cualquier reducción en el peso no debe provocar peores características de degradación oxidativa térmica.

- 35 Los artículos termoformados a menudo soportan inconvenientes tales como contracción y/o agrietamiento especialmente tras termoformado a partes inclinadas compuestas de mezclas multiaxiales, por tanto (i) el aumento de la densidad de la parte en comparación con la espuma no formada debido a la contracción, (ii) como alternativa, el debilitamiento del rendimiento mecánico en comparación con la espuma no formada, y (iii) la dificultad de conseguir y controlar las dimensiones de la parte.

- 40 Aún existe una gran necesidad de métodos para fabricar artículos de espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformada que se caractericen por estabilidad dimensional en uso, bajo grado de retorno a la posición original y contracción incluso a ángulos de partes inclinadas, rendimiento fiable en cada punto de la parte y que pueda superar todos estos inconvenientes, mencionados anteriormente, y los artículos de espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformados hechos a partir de los mismos que tengan excelente resistencia al calor, resistencia a inflamación y resistencia a las condiciones ambientales, resistencia mecánica y resistencia a impacto a baja temperatura, y posean excelente poco peso, características de aislamiento térmico, características de insonorización, características de aislamiento de las vibraciones, resistencia química y propiedades de reciclado.

- 50 El documento US 4.710.522 describe una composición espumable y espumada que comprende mezclas de un polímero de sulfona aromática, opcionalmente que comprende unidades bifenilo, un poliéster y un policarbonato.

Sumario de la invención

- 55 El solicitante ahora ha descubierto sorprendentemente que se puede formar una espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformada que combina propiedades contradictorias tales como alta dureza en la aplicación y bajo retorno a la posición original y contracción tras la formación. Por tanto, la espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformada, a pesar de su resistencia y rigidez puede formarse en circunstancias bien controladas en formas termoformadas complejas tridimensionales.

- 60 La invención, por tanto, se refiere a un método para fabricar un artículo de espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformada que comprende las tres siguientes etapas:

- Etapa 1. preparar una composición espumable de poli(bifenil éter sulfona) [composición (FP)],
 Etapa 2. espumar la composición (FP) para producir un material espumado de poli(bifenil éter sulfona) [material de espuma (P)], y
 65 Etapa 3. moldear dicho material de espuma (P) bajo el efecto del calor y la presión para proporcionar un artículo espumado termoformado.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo de espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformada.

Descripción detallada de realizaciones

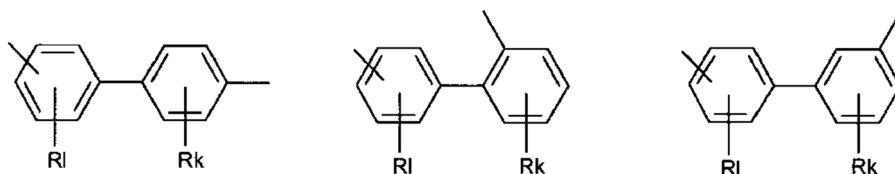
Composición (FP)

La composición (FP) preparada en la primera etapa del método de la presente invención comprende un polímero de poli(bifenil éter sulfona) (P1) en una cantidad por encima del 50% en peso, preferiblemente por encima del 80% en peso; más preferiblemente por encima del 90% en peso; más preferiblemente por encima del 95% en peso y más preferiblemente por encima del 99% en peso, basado en el peso total de la composición (FP).

Si se desea, la composición (FP) no comprende ningún otro polímero diferente de poli(bifenil éter sulfona) (P1).

En el resto del texto, la expresión "poli(bifenil éter sulfona)" se entiende, para los propósitos de la invención, tanto en forma plural como singular, es decir, la composición (FP), el material de espuma (P) y el artículo de espuma termoformada pueden comprender uno o más de un poli(bifenil éter sulfona) [poli(bifenil éter sulfona) (P1)].

Para los propósitos de la presente invención, se entiende que la poli(bifenil éter sulfona) (P1) indica un polímero de policondensación del cual más del 50% en peso de las unidades reiterativas son unidades reiterativas (R2) de una o más fórmulas que contienen al menos un grupo bifenileno seleccionado del grupo que consiste en los que cumplen las siguientes fórmulas:

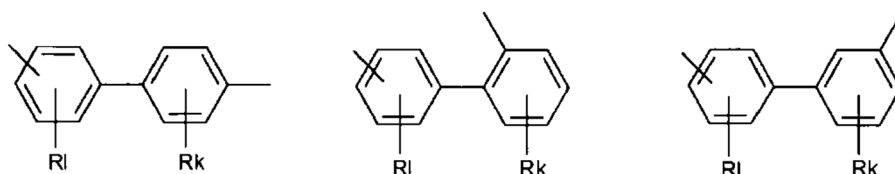


donde R se selecciona del grupo que consiste en:

hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, amina y amonio cuaternario y j, k y l, iguales o diferentes entre sí, son independientemente 0, 1, 2, 3 o 4; y al menos un grupo éter (-O-) y al menos un grupo sulfona (-SO₂-).

Las unidades reiterativas (R2) son unidades reiterativas de fórmula (A) como se muestra a continuación:

- Ar¹-(T-Ar²)_n-O-Ar³-SO₂-[Ar⁴-(T-Ar²)_n-SO₂]_m-Ar⁵-O- (fórmula A) donde:
- Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, y Ar⁵, iguales o diferentes entre sí, y cada vez que aparecen, son independientemente un grupo aromático mono- o polinuclear; con la condición de que al menos un Ar¹ a Ar⁵ sea un resto aromático que contiene al menos un grupo bifenileno, seleccionado del grupo que consiste en los que cumplen las siguientes fórmulas:

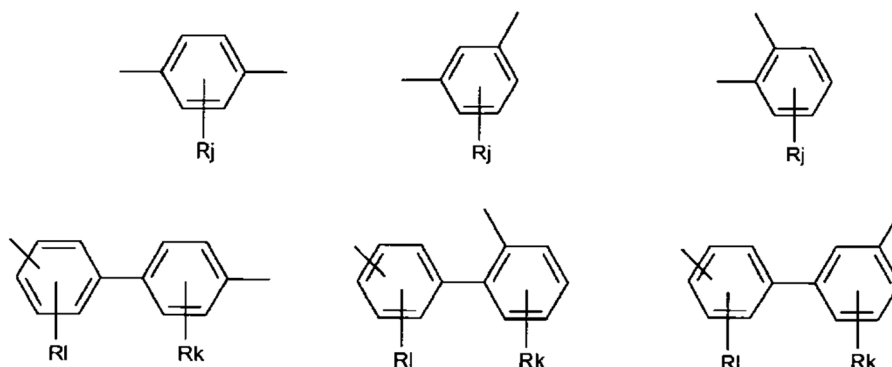


donde R se selecciona del grupo que consiste en:

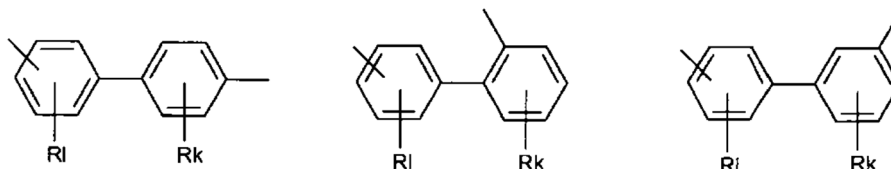
hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, amina y amonio cuaternario y k y l, iguales o diferentes entre sí, son independientemente 0, 1, 2, 3 o 4, y

- cada uno de T, iguales o diferentes entre sí, es un enlace o un grupo divalente que comprende opcionalmente uno o más de un heteroátomo;
- n y m, iguales o diferentes entre sí, son independientemente cero o un entero de 1 a 5.

Preferiblemente, Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ son iguales o diferentes entre sí y son restos aromáticos preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en los que cumplen las siguientes fórmulas:



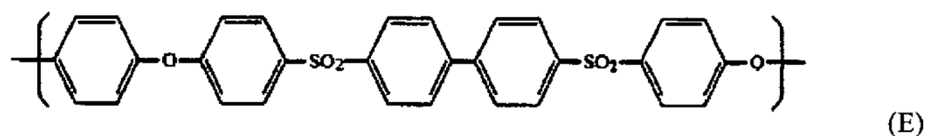
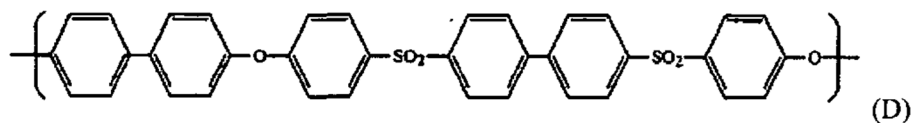
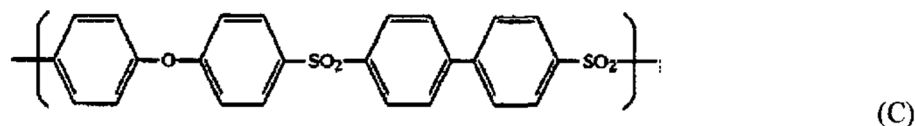
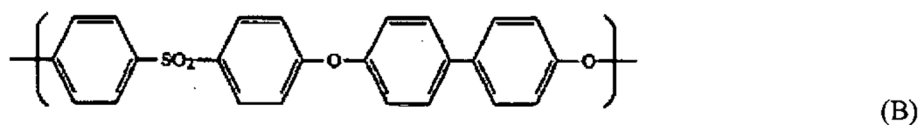
- 5 donde R se selecciona del grupo que consiste en:
 hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, amina y amonio cuaternario y j, k y l, iguales o diferentes entre sí, son independientemente 0, 1, 2, 3 o 4, y con la condición de que al menos un Ar¹ a Ar⁵ sea un resto aromático que contiene al menos un grupo bifenileno,
 10 seleccionado del grupo que consiste en los que cumplen las siguientes fórmulas:

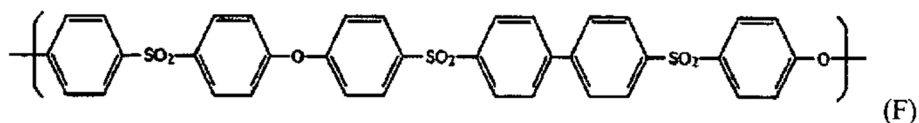


- 15 donde R se selecciona del grupo que consiste en:
 hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, amina y amonio cuaternario y k y l, iguales o diferentes entre sí, son independientemente 0, 1, 2, 3 o 4.

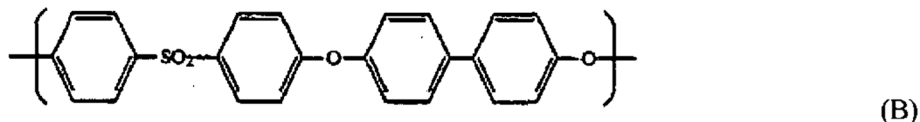
- 20 Preferiblemente, cada uno de T, iguales o diferentes entre sí, se selecciona del grupo que consiste en un enlace, -CH₂-; -O-; -SO₂-; -S-; -C(O)-; -C(CH₃)₂-; -C(CF₃)₂-; -C(=CCl₂)-; -C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-; -N=N-; -R^aC=CR^b-; donde cada R^a y R^b, independientemente entre sí, es un hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o arilo C₆-C₁₈; -(CH₂)_n- y -(CF₂)_n- con n = entero de 1 a 6, o un grupo alifático divalente, lineal o ramificado, de hasta 6 átomos de carbono; y mezclas de los mismos.

- 25 Más preferiblemente, las unidades reiterativas (R2) se seleccionan del grupo que consiste en las fórmulas (B) a (F), como se detalla a continuación, y mezclas de las mismas:

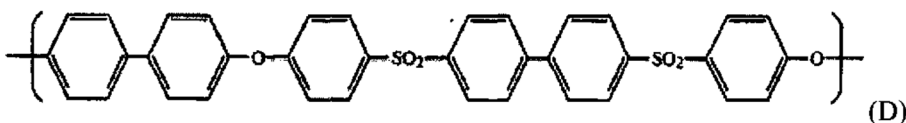




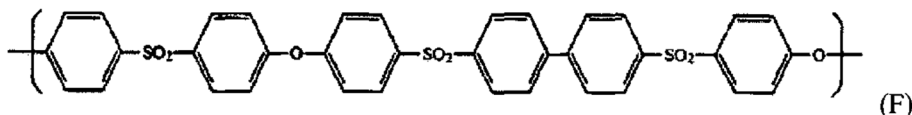
Aún más preferiblemente, las unidades reiterativas (R2) son:



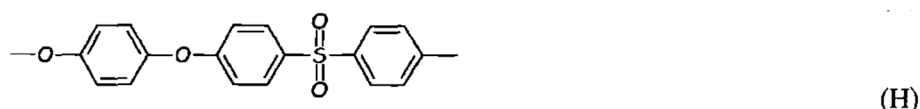
En otra realización preferida, las unidades reiterativas (R2) son de fórmula (D), mostrada a continuación:



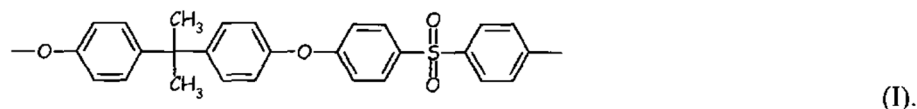
En otra realización preferida más, las unidades reiterativas (R2) son de fórmula (F), mostrada a continuación:



La poli(bifenil éter sulfona) (P1) puede ser, de forma destacable, un homopolímero, un copolímero aleatorio, alternó o de bloque. Cuando la poli(bifenil éter sulfona) (P1) es un copolímero, sus unidades reiterativas pueden estar compuestas, de forma destacable, de (i) unidades reiterativas (R2) de al menos dos fórmulas diferentes seleccionadas de las fórmulas (B) a (F), o (ii) unidades reiterativas (R2) de una o más fórmulas (B) a (F) y unidades reiterativas (R2*), diferentes de las unidades reiterativas (R2), tales como:



y



Preferiblemente más del 75% en peso, preferiblemente más del 85% en peso, preferiblemente más del 95% en peso, preferiblemente más del 99% en peso de las unidades reiterativas de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) son unidades reiterativas (R2).

Además, en general se prefiere que sustancialmente todas las unidades reiterativas de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) sean unidades reiterativas (R2), como se ha detallado anteriormente; podría haber defectos de cadena o cantidades muy minoritarias de otras unidades presentes, entendiéndose que estas últimas no modifican sustancialmente las propiedades de (R2).

La poli(bifenil éter sulfona) (P1) entonces es preferiblemente una polifenilsulfona (PPSU).

Para los propósitos de la presente invención, un polímero de polifenilsulfona (PPSU) pretende indicar cualquier polímero del cual más del 50% en peso de las unidades reiterativas son unidades reiterativas (R2) de fórmula (B).

En una realización preferida de la presente invención, más del 75% en peso, más preferiblemente más del 90% en peso, más preferiblemente más del 99% en peso, incluso más preferiblemente todas las unidades reiterativas de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) son de fórmula (B).

- 5 La polifenilsulfona RADEL® R de Solvay Specialty Polymers US, L.L.C. es un ejemplo de un homopolímero PPSU disponible en el mercado.

10 En otra realización preferida de la presente invención, más del 50% en peso, más del 75% en peso, más preferiblemente más del 90% en peso, más preferiblemente más del 99% en peso, incluso más preferiblemente todas las unidades reiterativas de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) son de fórmula (D).

15 El polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL™ HTS de Solvay Specialty Polymers US, L.L.C. es un ejemplo de una poli(bifenil éter sulfona) (P1) disponible en el mercado que comprende más del 50% en peso de las unidades reiterativas de fórmula (D).

En otra realización preferida de la presente invención, más del 50% en peso, más del 75% en peso, más preferiblemente más del 90% en peso, más preferiblemente más del 99% en peso, incluso más preferiblemente todas las unidades reiterativas de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) son de fórmula (F).

- 20 Como se ha mencionado anteriormente, el artículo de espuma termoformada puede comprender una o más de una poli(bifenil éter sulfona) [poli(bifenil éter sulfona) (P1)].

25 En una realización específica de la presente invención, la poli(bifenil éter sulfona) (P1) también puede ser una mezcla compuesta de al menos dos poli(bifenil éter sulfonas) (P1) elegidas de un grupo que consiste en un polímero (PPSU), como se ha detallado anteriormente y un polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL™ HTS, como se ha detallado anteriormente.

30 En esta realización específica, el polímero (PPSU) en general está presente en una cantidad de al menos el 5% en peso, preferiblemente de al menos el 10% en peso, más preferiblemente de al menos el 20% en peso, más preferiblemente de al menos el 30% en peso, más preferiblemente de al menos el 40% en peso, basado en el peso total del polímero (PPSU) y el polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL™ HTS. Se entiende adicionalmente que el porcentaje ponderal del polímero (PPSU) en general será de como mucho el 95% en peso, más preferiblemente de como mucho el 90% en peso, más preferiblemente de como mucho el 80% en peso, más preferiblemente de como mucho el 70% en peso, más preferiblemente de como mucho el 60% en peso, basado en el peso total del polímero (PPSU) y el polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL™ HTS.

35 Se obtuvieron buenos resultados cuando el polímero (PPSU) está presente en una cantidad del 40-60% en peso basado en el peso total del polímero (PPSU) y el polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL™ HTS. Se obtuvieron excelentes resultados cuando el polímero (PPSU) está presente en una cantidad de aproximadamente el 50% en peso basado en el peso total del polímero (PPSU) y el polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL™ HTS.

40 La poli(bifenil éter sulfona) (P1) puede prepararse por cualquier método. El peso molecular de la poli(bifenil éter sulfona) (P1), cuando se determina como viscosidad reducida en un disolvente apropiado tal como cloruro de metileno, cloroformo, N-metilpirrolidona o similares, puede ser mayor de o igual a 0,3 dl/g o, more específicamente, mayor de o igual a 0,4 dl/g y, típicamente, no excederá de 1,5 dl/g.

45 El peso molecular promedio en peso de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) puede ser de 10.000 a 100.000 gramos por mol (g/mol) determinado por cromatografía de impregnación en gel siguiendo la norma ASTM D5296, usando una curva de calibrado de poliestireno. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en peso de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) puede ser de 20.000 a 70.000 gramos por mol (g/mol).

50 La poli(bifenil éter sulfona) (P1) puede tener temperaturas de transición vítrea de 180 a 250°C, cuando se determinan de acuerdo con ASTM D 4318.

55 Los polímeros de poli (bifenil éter sulfona) (P1) se han encontrado particularmente adecuados en el método para fabricar el artículo de espuma termoformada de la presente invención a causa de su ventajosa alta dureza y fuerza a impactos, alta resistencia a impactos, alta resistencia química, excepcional estabilidad hidrolítica y muy buena resistencia inherentes a inflamación.

60 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición (FP) preparada en la primera etapa del método de la invención, puede contener adicionalmente uno o más ingredientes diferentes a la poli(bifenil éter sulfona) (P1).

65 La composición (FP) puede contener adicionalmente ingredientes convencionales de composiciones poliméricas tales como polímeros miscibles o polímeros que pueden compatibilizarse con PPSU, de forma destacable polímeros

como polieterimidadas o polieteretercetonas, aditivos tales como absorbentes de UV; estabilizadores tales como estabilizadores de luz y otros; lubricantes; plastificantes; pigmentos; tintes; colorantes; agentes antiestáticos; agentes de nucleación; agentes espumantes; agentes de soplado; desactivadores metálicos; retardadores de llama y combinaciones que comprenden uno o más de los aditivos anteriores. Los antioxidantes pueden ser compuestos tales como fosfitos, fosforatos, fenoles impedidos o mezclas de los mismos. También pueden añadirse tensioactivos para ayudar a nuclear las burbujas y estabilizarlas durante la fase de crecimiento de burbujas del proceso de espumación.

El peso de dichos ingredientes convencionales, basado en el peso total de la composición polimérica (FP) varía ventajosamente del 0 al 15%, preferiblemente del 0 al 10% y más preferiblemente del 0 al 5%.

Si se desea, la composición (FP) comprende más del 85% en peso de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) con la condición de que la poli(bifenil éter sulfona) (P1) sea el único componente polimérico en la composición (FP) y uno o más ingredientes opcionales tales como aditivos; estabilizadores; lubricantes; plastificantes; pigmentos; tintes; colorantes; agentes antiestáticos; agentes de nucleación; agentes de soplado; desactivadores metálicos; antioxidantes y tensioactivos podrían estar presentes en la misma, sin que estos componentes afecten de forma drástica a las propiedades mecánicas y de dureza relevantes de la composición (FP).

En una realización preferida, la composición (FP) comprende más del 85% en peso del polímero (PPSU), como se ha detallado anteriormente, con la condición de que el polímero (PPSU) sea el único componente polimérico en la composición (FP) y uno o más ingredientes opcionales tales como aditivos; estabilizadores; lubricantes; plastificantes; pigmentos; tintes; colorantes; agentes antiestáticos; agentes de nucleación; agentes de soplado; desactivadores metálicos; antioxidantes y tensioactivos podrían estar presentes en la misma, sin que estos componentes afecten de forma drástica a las propiedades mecánicas y de dureza relevantes de la composición (FP).

En otra realización preferida, la composición (FP) comprende más del 85% en peso de una mezcla compuesta de al menos dos poli(bifenil éter sulfonas) (P1) elegidas de un grupo que consiste en un polímero (PPSU), como se ha detallado anteriormente y un polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL[™] HTS, como se ha detallado anteriormente, con la condición de que el polímero (PPSU) y el polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL[™] HTS sean los únicos componentes poliméricos en la composición (FP) y uno o más ingredientes opcionales tales como aditivos; estabilizadores; lubricantes; plastificantes; pigmentos; tintes; colorantes; agentes antiestáticos; agentes de nucleación; agentes de soplado; desactivadores metálicos; antioxidantes y tensioactivos podrían estar presentes en la misma, sin que estos componentes afecten de forma drástica a las propiedades mecánicas y de dureza relevantes de la composición (FP).

La expresión "componentes poliméricos" debe entenderse de acuerdo con su significado habitual, es decir, abarcando compuestos caracterizados por unidades unidas repetidas, que tienen típicamente un peso molecular de 2.000 o más.

En la etapa 1 del método de la invención, puede añadirse ventajosamente un agente de nucleación, o mezclas de agentes de nucleación, a la composición (FP).

En general, el agente de nucleación ayuda a controlar la estructura del material de espuma (P), formado en la etapa 2 del método de la invención, proporcionando un sitio para la formación de burbujas, y cuanto mayor sea la cantidad de sitios, mayor será la cantidad de burbujas y menos denso podrá ser el producto final, dependiendo de las condiciones de procesamiento.

El agente de nucleación adecuado que puede usarse en la presente invención incluye, aunque sin limitación, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, arcillas, talco, silicatos, sílice, aluminatos, baritinas, titanatos, boratos, nitruros, de forma destacable nitrato de boro, e incluso algunos metales no reactivos finamente divididos, materiales basados en carbono (tales como diamantes, carbono negro, nanotubos y grafenos) o combinaciones que incluyen al menos uno de los agentes anteriores. En realizaciones alternativas, el silicio y cualquier material orgánico reticulado que sea rígido e insoluble a la temperatura de procesamiento también puede funcionar como agente de nucleación.

En realizaciones alternativas, pueden usarse otras cargas, con la condición de que tengan el mismo efecto que un agente de nucleación en términos de proporcionar un sitio para la formación de burbujas. Esto incluye cargas fibrosas tales como fibras de aramida, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras minerales, o combinaciones que incluyen al menos una de las fibras anteriores. También pueden usarse algunas nanocargas y nanorrefuerzos como agentes de nucleación. Estos incluyen materiales tales como nanosilicatos, nanoarcillas, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono, así como grafenos y nanoplacas gráficas multiestratificadas.

En una realización preferida, el agente de nucleación se usa preferiblemente en las siguientes cantidades: ventajosamente del 0,1 al 5% en peso, preferiblemente del 0,2 al 3% en peso basado, en cada caso, en el peso total de la composición (FP).

Generalmente, la composición (FP) puede prepararse mediante una diversidad de métodos que implican mezcla de forma íntima los materiales poliméricos con cualquier ingrediente opcional, como se ha detallado anteriormente, deseado en la formulación, por ejemplo, mezclando en estado fundido o una combinación de mezcla en seco y mezcla en estado fundido. Típicamente, la mezcla en seco de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) y todos los demás ingredientes opcionales, detallados anteriormente, se realiza usando mezcladoras de alta intensidad, tales como, de forma destacable, mezcladoras de tipo Henschel y mezcladoras de cintas.

La mezcla en polvo así obtenida puede ser adecuada para uso directo en la segunda etapa del método o puede ser una mezcla concentrada a usarse como lote maestro y diluirse en cantidades adicionales de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) en etapas de procesamiento posteriores. Dichos lotes maestros/concentrados también pueden mezclarse en estado fundido antes de su uso en la segunda etapa del método.

También es posible fabricar la composición (FP) de la invención para componer adicionalmente en estado fundido la mezcla en polvo como se ha descrito anteriormente. Como se ha dicho, la composición en estado fundido puede lograrse sobre una mezcla en polvo como se ha detallado anteriormente, o preferiblemente directamente sobre la poli(bifenil éter sulfona) (P1) y cualquier otro posible ingrediente. Pueden usarse los dispositivos convencionales de composición en estado fundido, tales como extrusoras de co-rotación y contra-rotación, extrusoras de un único huso, co-amasadoras, procesadores de paquete de discos y otros diversos tipos de equipos de extrusión. Preferiblemente, pueden usarse extrusoras, más preferiblemente extrusoras de doble huso.

En el caso de que uno o más agentes de soplado estén comprendidos en la composición (FP), son particularmente preferidas extrusoras especialmente diseñadas, es decir, extrusoras específicamente diseñadas para controlar de forma eficaz la temperatura de modo que los procesos adicionales, tales como espumación, no se inicien prematuramente y de modo que la composición puede fundirse, mezclarse, extruirse y granularse sin espumación prematura de la composición. El diseño del huso de composición, por ejemplo, la inclinación de vuelo y la anchura, el aclarado, la longitud así como las condiciones de funcionamiento se elegirán ventajosamente de modo que se proporcione suficiente calor y energía mecánica para fundir por completo ventajosamente la mezcla en polvo o los ingredientes como se ha detallado anteriormente y obtener ventajosamente una distribución homogénea de los diferentes ingredientes, pero aún suficientemente suaves para mantener ventajosamente la temperatura de procesamiento de la composición por debajo de la que puede iniciar prematuramente la espumación, en caso de que los ingredientes químicos opcionales estén comprendidos en la composición. Con la condición de que la temperatura de procesamiento se mantenga muy por encima del punto de ablandamiento de la poli(bifenil éter sulfona) (P1) y, cuando está comprendido uno o más agentes químicos espumantes, por debajo de la temperatura de descomposición de cualquiera de dichos componentes químicos espumantes posiblemente presentes, es ventajosamente posible obtener productos extruidos en hebra de la composición (FP) de la invención que no han experimentado espumación significativa. Dichos productos extruidos en hebra pueden trocearse mediante, por ejemplo, una cuchilla de corte en rotación alineada en dirección descendente de la placa de troquel, generalmente con un dispositivo sumergido, que asegura una perfecta alineación de la cuchilla de corte con la placa de troquel, y recogerse tras la formación de gránulos o perlas. Como alternativa, los productos extruidos en hebra también pueden enfriarse usando un baño de agua de la cinta transportadora y después cortarse usando un granulador. Por tanto, por ejemplo, la composición (FP) que puede estar presente en forma de gránulos o perlas, después puede usarse adicionalmente en la segunda etapa del método de la presente invención.

Material de espuma (P)

De acuerdo con el método de la presente invención, la composición (FP), como se ha mencionado anteriormente, se espuma en la etapa 2, para producir el material de espuma (P) que tiene un alto contenido vacío, baja densidad aparente y tamaños de celda sustancialmente uniformes.

Para los propósitos de la presente invención, la expresión "tamaño de celda sustancialmente uniforme" pretende indicar un material de espuma donde la magnitud de una desviación típica de la distribución de frecuencia de tamaños de celda es como mucho del 40% del calor del tamaño medio de celda estimado, así como ejemplo, una espuma con un tamaño medio de celda estimado de 100 micrómetros y una desviación típica de 35 micrómetros en la distribución de tamaños de celda estaría dentro del alcance de la definición anterior para "tamaño de celda sustancialmente uniforme".

Se ha descubierto que el material de espuma (P) preparado en la segunda etapa del método de la presente invención, dotado de tener un tamaño de celda uniforme, tiene propiedades mecánicas mejoradas ya que las celdas más grandes actúan como un punto débil en la espuma, que pueden iniciar un fallo y, además, de mantener la capacidad de termoformarse, es decir conformarse en artículos de geometría posiblemente compleja por la acción combinada de calor y presión.

La espumación de la composición polimérica (FP) en la etapa 2 del método de la presente invención puede realizarse usando cualquier técnica de espumación, que sea capaz de producir el material de espuma (P). Las técnicas adecuadas de espumación que pueden usarse en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, procesos de celda de presión, procesos de autoclave, procesos de extrusión, procesos de inyección directa

(Variotherm) y espumación en lecho.

El proceso de extrusión es el más preferido.

5 Un proceso de celda de presión, por ejemplo, se realiza por lotes; la composición (FP) se carga en una celda de presión con un gas a una presión que es mayor que la presión atmosférica y a una temperatura que está por debajo de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de polímero/gas. La temperatura después se aumenta hasta una temperatura que está por encima de la temperatura de transición vítrea, pero por debajo de la temperatura crítica de la mezcla de polímero (P1)/gas, por inmersión en un baño de calentamiento, y después el gas se extrae de la
10 mezcla para producir el material de espuma (P). La transferencia desde la celda de presión hasta el baño de calentamiento se realiza generalmente lo más rápido posible, considerando que el gas disuelto puede difundir rápidamente del polímero a presión ambiental. Después de la espumación, el material de espuma (P) generalmente se inactiva en una mezcla de etanol/agua a aproximadamente 20°C.

15 En un proceso de autoclave, por ejemplo, la composición (FP) se carga con un gas en un autoclave a una temperatura que está por encima de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de polímero (P1)/gas y se induce la espumación por liberación espontánea de la presión. En contraste con el proceso de celda de presión, en que la composición cargada de gas (FP) normalmente se transfiere a un baño de calentamiento para aumentar la temperatura hasta por encima de la temperatura de transición vítrea pero por debajo de la temperatura crítica de la
20 mezcla de polímero/gas, el proceso de autoclave no necesita una fase de calentamiento ya que el polímero ya está a la temperatura necesaria que está por encima de la temperatura de transición vítrea al cargarlo con el gas.

Un proceso de extrusión, en contraste con las dos técnicas descritas anteriormente, es un proceso continuo. En general, en el proceso de extrusión, el material de espuma (P) se forma fundiendo la composición (FP) en forma de
25 un gránulo o una perla, mezclando la mezcla fundida así obtenida con al menos un agente de soplado a presión. A la salida de la extrusora, durante la despresurización, el agente de soplado se vaporiza y, por absorción del calor de evaporación, enfría rápidamente la masa fundida formado de ese modo el material de espuma (P).

30 Puede usarse cualquier equipo adecuado de extrusión capaz de procesar la composición (FP) para la extrusión. Por ejemplo, pueden usarse extrusoras de único huso o múltiples husos, con prefiriéndose una extrusora en tándem.

En una realización preferida específica, la composición (FP) se funde en una extrusora principal. El agente de soplado después se suministra a la extrusora principal y se mezcla en la mezcla fundida a alta presión y temperatura en las últimas secciones de la extrusora principal. La masa fundida después se suministra a presión a una extrusora
35 secundaria, que se usa para enfriar el material a espumar y transportarlo a través de un troquel hasta un calibrador para formar el material de espuma (P). El calibrador ayuda a controlar la tasa de enfriamiento y la expansión del material de espuma (P). Por lo tanto, es beneficioso para ayudar a controlar el espesor, anchura y densidad del material de espuma (P). El troquel se hace funcionar a un intervalo de temperatura y un intervalo de presión específicos para proporcionar la resistencia necesaria en estado fundido y para suprimir la espumación prematura en el troquel. En una realización, se usa una extrusora de un único huso tanto para la extrusora principal como para la extrusora secundaria. En una realización alternativa, se usa una extrusora de huso doble tanto para la extrusora principal como para la extrusora secundaria. En otra realización alternativa más, se usa una extrusora de un único huso para una de la extrusora principal o la extrusora secundaria y se usa una extrusora de huso doble para la otra.

45 En la etapa 2 del método de la presente invención, puede usarse ventajosamente un agente de soplado, o mezclas de agentes de soplado, en diferentes cantidades, dependiendo de la densidad deseada del material de espuma (P). En una realización preferida de la presente invención, la cantidad usada del agente de soplado es del 0,5 al 15% en peso, preferiblemente del 1 al 12% en peso, de forma particular preferiblemente del 3 al 10% en peso, basado, en cada caso, en el peso total de la composición (FP).

50 En general, puede usarse una cantidad mayor de agente de soplado para realizaciones donde tienen que formarse espumas de menor densidad.

En general, el agente de soplado se selecciona para que sea suficientemente soluble para hacer crecer
55 uniformemente los vacíos en las burbujas que forman un material de espuma que tiene la densidad seleccionada. Como resultado, si todos los parámetros, incluyendo la solubilidad del agente de soplado con la poli(bifenil éter sulfona) (P1) fundida (a presión, temperatura y índice de corte) están equilibrados y las paredes de las burbujas son suficientemente estables de modo que no se rompan o unan hasta que la viscosidad/resistencia en estado fundido de la resina/agente de soplado sea suficientemente fuerte para formar un material de espuma (P) estable según se
60 enfría, el resultado es un material de espuma (P) bueno, uniforme, de celdas pequeñas que tiene una densidad seleccionada.

En general, el tipo de material de espuma (P) a producirse también puede variar dependiendo de otros factores tales como la presencia de partículas de agente de nucleación, las condiciones de carga y/o el proceso, y el tipo de
65 equipo usado para formar los materiales de espuma.

Teniendo en cuenta la naturaleza del agente de soplado, el proceso de espumación puede ser un proceso químico o físico de espumación.

En una realización preferida, el proceso de espumación es un proceso físico de espumación.

En un proceso de espumación física, se hace uso de ingredientes de espumación física, tales como agentes físicos de soplado y opcionalmente agentes de nucleación.

Los agentes de espumación física generalmente se refieren a aquellos compuestos que están en estado gaseoso en las condiciones de espumación (en general alta temperatura y presión) a causa de sus propiedades físicas.

Los agentes de espumación física pueden suministrarse al equipo, donde tiene lugar la espumación, en su forma gaseosa, o en cualquier otra forma, a partir de la cual se generará un gas mediante un proceso físico (por ejemplo, evaporación, desorción). De lo contrario, el agente de espumación física puede incluir en la composición pre-formada (FP), a introducirse en el equipo de espumación.

En la etapa 2 del método de la presente invención, puede usarse cualquier agente físico convencional de soplado tal como gases inertes, por ejemplo CO₂, nitrógeno, argón; hidrocarburos, tales como propano, butano, pentano, hexano; alcoholes alifáticos, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol; cetonas alifáticas, tales como acetona, metil etil cetona; ésteres alifáticos, tales como acetato de metilo y etilo; hidrocarburos fluorados, tales como 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC 134a) y difluoroetano (HFC 152a); y mezclas de los mismos.

Se entiende que el agente físico de soplado se suministra en forma fluida a un producto de fusión, ventajosamente genera burbujas, según el producto de fusión pasa a través del troquel y se despresuriza. Esto también puede lograrse en dispositivos de extrusión.

En una realización alternativa de la presente invención, el proceso de espumación es un proceso químico de espumación.

En un proceso químico de espumación, generalmente se hace uso de un agente químico de espumación, en particular un agente químico de soplado.

Los agentes químicos de espumación generalmente se refieren a aquellas composiciones que se descomponen o reaccionan bajo la influencia del calor en condiciones de espumación, para generar un gas de espumación.

Los agentes químicos de espumación pueden estar comprendidos en la composición (FP) generando de ese modo *in situ* el gas de espumación, o pueden añadirse en la presente etapa 2 de la presente invención. La espumación química también puede lograrse en dispositivos de extrusión.

Los agentes químicos adecuados de espumación incluyen de forma destacable sales simples tales como amonio o bicarbonato sódico, agentes espumantes de desarrollo de nitrógeno; de forma destacable compuesto azo y diazo aromáticos, alifáticos-aromáticos y alifáticos, tales como azodicarbonamida y sulfonhidrazidas, tales como sulfonhidrazida de benceno y oxi-bis(bencenosulfonhidrazida). Dichos agentes químicos de espumación puede mezclarse opcionalmente con activadores adecuados, tales como, por ejemplo, aminas y amidas, urea, sulfonhidrazidas (que también pueden actuar como agente secundario de espumación); y similares.

Aunque el material de espuma (P) está sustancialmente libre de los agentes de soplado, se contempla que cantidades residuales del uno o más agentes de soplado pueden permanecer en el material de espuma, aunque estas cantidades residuales no son suficientes para afectar de forma adversa a las características de espuma del material de espuma (P).

En realizaciones alternativas, puede reducirse adicionalmente cualquiera de los agentes residuales de soplado exponiendo el material de espuma (P) adicionalmente a un ciclo de calor.

En una realización de la presente invención, el material de espuma (P) formado en la etapa 2 de la presente invención tiene ventajosamente una densidad en el intervalo de 10 a 170 kg/m³, preferiblemente de 20 a 150 kg/m³, más preferiblemente de 20 a 100 kg/m³, incluso más preferiblemente de 20 a 55 kg/m³.

El material de espuma (P) de la presente invención tiene ventajosamente un tamaño de celda promedio de menos de 500 micrómetros, preferiblemente de menos de 100 micrómetros, más preferiblemente de menos de 50 micrómetros.

La densidad puede medirse de acuerdo con ASTM D1622.

El tamaño de celda puede medirse usando microscopía óptica o electrónica de barrido.

El material de espuma (P) formado en la etapa 2 de la presente invención puede estar en forma de un panel, una lámina o una película. También se entiende que el material de espuma (P) puede fabricarse como una lámina o un panel soportado sobre una película de soporte o emparedado entre dos películas de soporte. Dichas preformas del material de espuma (P) se usan en la etapa 3 del método de la presente invención. Más preferiblemente, el material de espuma (P) está en forma de un panel de espuma o una película de espuma. Más preferiblemente, el material de espuma (P) está en forma de un panel de espuma.

En una realización específica del método de la presente invención, el panel de espuma formado en la etapa 2 del método de la presente invención tiene ventajosamente un espesor en el intervalo de 1 mm a 30 mm, preferiblemente de 3 mm a 10 mm, más preferiblemente de 4 mm a 6 mm.

En otra realización específica del método de la presente invención, la película de espuma formada en la etapa 2 del método de la presente invención tiene ventajosamente un espesor en el intervalo de 0,1 mm a 3,0 mm, preferiblemente de 0,2 mm a 1,0 mm, más preferiblemente de 0,2 mm a 0,5 mm.

Artículo espumado termoformado

En el método de la presente invención, el moldeo del material de espuma (P) en la etapa 3, bajo el efecto del calor y la presión para proporcionar un artículo espumado termoformado puede realizarse siguiendo diversos procesos de termoformado conocidos en la técnica.

Los procesos adecuados de termoformado que pueden usarse en la presente invención incluyen, aunque sin limitación, formación al vacío, formación a presión, formación en molde acoplado, procesos de termoformado de lámina doble. El proceso de formación al vacío es particularmente preferido.

Típicamente, un proceso de termoformado puede dividirse en cuatro etapas: (i) preformación del material de espuma (P) bajo el efecto del calentamiento (es decir, la etapa de precalentamiento), (ii) formación del artículo espumado termoformado manteniendo el material de espuma (P) contra un molde a un diferencial de presión y calentamiento (es decir, la etapa de formación), (iii) enfriamiento del artículo espumado termoformado en el molde (es decir, la etapa de enfriamiento), (iv) recorte del artículo espumado termoformado (es decir, la etapa de recorte).

Puede usarse cualquier equipo adecuado de termoformado capaz de termoformar el material de espuma (P) en la etapa 3 del método de la presente invención.

Por ejemplo, puede usarse una mesa de vacío siendo preferida una mesa de vacío de temperatura controlada.

La preformación del material de espuma (P) en la etapa (i) se realiza típicamente precalentando el material de espuma (P) hasta su temperatura de formación usando, por ejemplo, calentadores de conducción tales como, de forma destacable, calentadores de contacto, calentadores de convección, tales como, de forma destacable, calentadores accionados por gas, hornos de circulación de aire caliente, calentadores de inducción o calentadores de radiación, tales como, de forma destacable, calentadores de longitudes de onda en el espectro de luz infrarroja, calentadores de radiofrecuencia. Los hornos de circulación de aire caliente son particularmente preferidos.

Para los propósitos de la presente invención, la expresión "temperatura de formación" pretende indicar una temperatura a la cual el polímero puede conformarse a una tasa controlada de deformación, pero no tan alta como para causar excesivo ablandamiento y hundimiento de la espuma.

Durante la etapa de precalentamiento (i), el material de espuma (P) generalmente se precalienta hasta una temperatura de al menos 200°C, preferiblemente al menos 205°C y más preferiblemente al menos 210°C.

El material de espuma (P) generalmente se precalienta en la etapa (i) durante un intervalo de tiempo de al menos 10 min, preferiblemente al menos 30 min, más preferiblemente al menos 60 min.

El material de espuma (P) generalmente se precalienta en la etapa (i) durante un intervalo de tiempo de como mucho 120 min, preferiblemente como mucho 90 min, más preferiblemente como mucho 70 min.

Si se desea, la etapa de formación (ii) puede realizarse sin cumplir la etapa de precalentamiento (i).

Como se ha dicho, durante la etapa de formación (ii), el material de espuma (P) se mantiene contra un molde de temperatura controlada a un diferencial de presión.

La presión en la etapa de formación (ii) es ventajosamente de al menos 2 pulgadas de Hg (6,77 kPa), preferiblemente al menos 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa), preferiblemente al menos 10 pulgadas de Hg (33,86 kPa).

La presión en la etapa de formación (ii) es ventajosamente como mucho de 20 pulgadas de Hg (67,73 kPa), preferiblemente como mucho de 17 pulgadas de Hg (57,57 kPa), más preferiblemente como mucho de 15 pulgadas

de Hg (50,79 kPa).

Dicho diferencial de presión puede aplicarse adecuadamente en forma de un vacío, presión de aire, auxiliares mecánicos tales como tapones, diafragmas de caucho, y combinaciones de los mismos.

La temperatura en la etapa (ii) se mantiene generalmente a la misma temperatura que en la etapa (i).

En el proceso de formación al vacío, como se ha mencionado anteriormente, el diferencial de presión se aplica en forma de un vacío. Dicho vacío puede aplicarse usando una diversidad de sistemas de formación de vacío tales como, de forma destacable, sistemas basados en técnicas de envasado al vacío, mesas de formación de vacío con calentamiento.

Un sistema de formación de vacío basado en la técnica de envasado al vacío es particularmente preferido.

Se entiende que antes de aplicar el vacío, la presión en el equipo de termoformado es igual a la presión atmosférica [(29,92 pulgadas de mercurio (pulgadas de Hg) (101,32 kPa)].

En la etapa de formación (ii), el vacío puede aplicarse en una fase o en dos fases.

En una primera realización en la etapa (ii), el vacío se aplica en una fase.

En esta realización, el vacío se proporciona ventajosamente desde la presión atmosférica hasta un nivel 1 de presión de vacío máxima [vacío (1)] a una tasa de vacío de al menos 2 pulgadas de Hg (6,77 kPa)/min, preferiblemente de al menos 4 pulgadas de Hg (13,54 kPa)/min, más preferiblemente de al menos 6 pulgadas de Hg (20,32 kPa)/min.

El vacío (1) es ventajosamente de al menos 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa), preferiblemente de al menos 7 pulgadas de Hg (23,70 kPa), preferiblemente al menos 10 pulgadas de Hg (33,86 kPa).

El vacío (1) es ventajosamente como mucho de 20 pulgadas de Hg (67,73 kPa), preferiblemente como mucho de 17 pulgadas de Hg (57,57 kPa), más preferiblemente como mucho de 15 pulgadas de Hg (50,79 kPa).

En esta realización, el vacío se mantiene adicionalmente constante al vacío (1) ventajosamente durante un periodo de al menos 20 min, preferiblemente de al menos 30 min.

En una segunda realización más preferida en la etapa (ii), el vacío se aplica en dos fases.

En una primera fase de la segunda realización, el vacío se proporciona ventajosamente desde presión atmosférica hasta un nivel 2 de presión de vacío [vacío (2)] a una tasa de vacío de al menos 0,2 pulgadas de Hg (677 Pa)/min, preferiblemente de al menos 0,4 pulgadas de Hg (1,35 kPa)/min, más preferiblemente de al menos 1,0 pulgada de Hg (3,38 kPa)/min.

En dicha primera fase, el vacío se proporciona ventajosamente desde presión atmosférica hasta el vacío (2) a una tasa de vacío de como mucho 6,0 pulgadas de Hg (20,32 kPa)/min, preferiblemente de como mucho 4,0 pulgadas de Hg (13,54 kPa)/min, más preferiblemente de como mucho 2,0 pulgadas de Hg (6,77 kPa)/min. El vacío (2) se ventajosamente de al menos 1 pulgada de Hg (3,38 kPa), preferiblemente de al menos 3 pulgadas de Hg (10,16 kPa), más preferiblemente de al menos 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa).

El vacío (2) se ventajosamente como mucho de 20 pulgadas de Hg (67,73 kPa), preferiblemente de como mucho 17 pulgadas de Hg (57,57 kPa), más preferiblemente de como mucho 15 pulgadas de Hg (50,79 kPa).

En una segunda fase de la segunda realización, el vacío se mantiene adicionalmente constante al vacío (2), o se aumenta continuamente hasta un nivel 3 de vacío máximo [vacío (3)] o se aumenta de un modo por etapas hasta el vacío (3).

El vacío (3) es ventajosamente de al menos 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa), preferiblemente de al menos 7 pulgadas de Hg (23,70 kPa), más preferiblemente de al menos 10 pulgadas de Hg (33,86 kPa).

El vacío (3) es ventajosamente de como mucho 20 pulgadas de Hg (67,73 kPa), preferiblemente de como mucho 17 pulgadas de Hg (57,57 kPa), más preferiblemente de como mucho 15 pulgadas de Hg (50,79 kPa).

En una realización del método de la invención, el vacío en la segunda fase se aumenta continuamente hasta el vacío (3) a una tasa de vacío de al menos 0,2 pulgadas de Hg (677 Pa)/min, preferiblemente de al menos 0,4 pulgadas de Hg (1,35 kPa)/min, más preferiblemente de al menos 1,0 pulgada de Hg (3,38 kPa)/min.

En dicha segunda fase, el vacío se proporciona ventajosamente desde la presión atmosférica hasta el vacío (3) a

una tasa de vacío de como mucho 6,0 pulgadas de Hg (20,32 kPa)/min, preferiblemente de como mucho 4,0 pulgadas de Hg (13,54 kPa)/min, más preferiblemente de como mucho 2,0 pulgadas de Hg (6,77 kPa)/min.

En otra realización del método de la invención, el vacío en la segunda fase se aumenta periódicamente de un modo por etapas hasta el vacío (3) mediante lo cual el vacío en cada etapa se aumenta ventajosamente en una cantidad que varía de 0,2 pulgadas de Hg (677 Pa) a 10 pulgadas de Hg (33,86 kPa), preferiblemente de 0,5 pulgadas de Hg (1,69 kPa) a 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa), incluso más preferiblemente de 0,8 pulgadas de Hg (2,71 kPa) a 1,5 pulgadas de Hg (5,08 kPa) en periodos correspondientes que varían de 0,1 a 20 min, preferiblemente de 1 a 10 min, más preferiblemente de 3 a 6 min. Se obtuvieron buenos resultados cuando el vacío se aumentaba por etapas con incrementos de 1 pulgada de Hg (3,38 kPa) aproximadamente cada 5 minutos.

La etapa de enfriamiento (iii) y la etapa de recorte (iv) en la etapa 3 del método de la presente invención se realizan típicamente de acuerdo con métodos convencionales conocidos en la técnica.

Un aspecto de la presente invención también proporciona un artículo termoformado que comprende al menos un componente que comprende el material de espuma (P), como se ha detallado anteriormente, que proporciona diversas ventajas sobre partes y artículos de la técnica anterior, en particular retorno mejorado a la posición original, contracción minimizada. Preferiblemente, al artículo termoformado consiste en el material de espuma (P) como se ha detallado anteriormente.

En una realización de la presente invención, el artículo es un componente estructural de aviones tal como, de forma destacable, paneles de revestimiento interior, paneles de paredes laterales, paneles de suelo, paneles para privacidad, contenedores de almacenaje, pasamanos para contenedores de almacenaje, tablas, paneles de celdas húmedas, conductos y cámaras de aires, unidades de servicio para los pasajeros, cocinas y puertas de cocina, paneles de rodapié, paneles de carga, carcasas de asientos.

En otra realización de la presente invención, el artículo es un dispositivo electrónico móvil tal como, de forma destacable, un ordenador portátil, un teléfono móvil, un GPS, una tableta, asistentes digitales personales, dispositivos portátiles de grabación, dispositivos portátiles de reproducción y receptores portátiles de radio.

En otra realización de la presente invención, el artículo es un dispositivo médico tal como, de forma destacable, bandejas médicas, artículos resistentes a esterilización.

En otra realización de la presente invención, el artículo es un material de construcción, un enser doméstico tal como, de forma destacable, bandejas de servicios de alimentación y similares.

Si la descripción de cualquier patente, solicitud de patente y publicación que se incorporan en este documento por referencia entra en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida que pueda dejar un término poco evidente, tendrá preferencia la presente descripción.

Ejemplos

La invención se describirá ahora en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo propósito es ilustrar simplemente y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Materias primas

Dióxido de titanio: -Tipure® R-105 dióxido de titanio, un rutilo TiO₂ fabricado por el proceso de cloruro, se trató con sílice y alúmina.

RADEL® R PPSU de Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.

SUPRADEL™ HTS -2600NT de Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.

RADEL® R 5100 PPSU de Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C.

Procedimiento general para la preparación del material de espuma (P)

Se compuso un polímero o mezcla de polímero con 2 partes de TiO₂ por cien partes de resina. La composición en gránulos se realizó en una extrusora de huso doble Berstorff de 25 mm que tenía una relación L/D de 40:1 y ocho secciones en barril, de las cuales las secciones 2-8 están equipadas con calentamiento y enfriamiento. En cada caso, los gránulos de polímero base y el TiO₂ se mezclaron primero en un tambor durante veinte minutos y después la mezcla se suministró a la boquilla de la extrusora. La extrusora se ajustó a una temperatura de barril de 330°C para las secciones de barril 2-8. La temperatura del troquel se estableció a 340°C y se usó una velocidad de huso de 200 rpm junto con una tasa de rendimiento de 25 libras (11,34 kg)/h para cada una de las cuatro formulaciones. La ventilación del vacío del producto de fusión se realizó en la sección de barril 7. El producto extruido procedente de la extrusora en cada caso se enfrió a través de agua y después se granuló. Los gránulos producidos a partir de la formulación se secan a temperaturas entre 130 y 180°C durante 8 horas y a continuación se suministran a mecanismo de espumación que consistía en una extrusora de huso doble Reifenhauer de 41 mm de diámetro que

se configura en serie con una extrusora de un único huso Reifenhauer de 50 mm. La salida de la primera extrusora (extrusora A) se suministró mediante una tubería de fusión directamente en la segunda (extrusora B) en una configuración en T. La extrusora A tenía una relación L/D de 43 mientras que la extrusora B tenía una L/D de 30. La extrusora B estaba equipada con un troquel dividido de 1 mm. Los gránulos producidos a partir de la formulación se suministraron a la extrusora A donde se fundieron. El punto de inyección para el agente de soplado estaba localizado a dos tercios de la parte inferior de la longitud axial de la extrusora A. Se midió e inyectó isopropanol en el polímero fundido a presiones de 60-300 bar (6-30 MPa) dependiendo de la presión presente en el producto de fusión en la extrusora. La mezcla de polímero homogeneizado fundido e isopropanol después se suministró a la extrusora B donde la mezcla se enfrió hasta temperaturas entre 180 y 230°C. La mezcla después se extruye a través del troquel dividido y en el calibrador para formar una espuma.

Ejemplo 1

Se produjo un panel espumado de 19,1 mm de espesor a partir de RADEL® R PPSU de Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C. de acuerdo con el procedimiento general, como se ha descrito anteriormente. Dicho panel espumado se cortó adicionalmente hasta 5 mm usando una sierra de banda horizontal y se usó para termoformado de acuerdo con el procedimiento general descrito a continuación, produciendo un artículo de espuma termoformada.

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre la sección transversal de la lámina mostró que las tablas eran de morfología de celda esencialmente uniforme en todas partes.

Ejemplo 2

Se produce un panel espumado a partir de polímero de sulfona de alta temperatura SUPRADEL™ HTS de Solvay Specialty Polymers US, L.L.C de acuerdo con el procedimiento general, como se ha descrito anteriormente, usando ahora 2 partes por 100 en peso de TiO₂, y la mezcla de polímero homogeneizado fundido e isopropanol ahora se enfría hasta temperaturas entre 230°C y 280°C en la extrusora B.

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre la sección transversal de la lámina muestras que las tablas son de morfología de celda esencialmente uniforme en todas partes.

Dicho panel espumado se corta adicionalmente hasta 5 mm usando una sierra de banda horizontal y se usa para termoformado. El termoformado se realiza de acuerdo con el procedimiento general como se describe a continuación, pero la temperatura de precalentamiento y termoformado se aumenta hasta 255°C.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 se realiza como se ha descrito para el Ejemplo 2 usando una poli(bifenil éter sulfona) (P1) que tiene todas las unidades reiterativas de fórmula (F).

Procedimiento de espumación para la preparación de los Ejemplos 4 y 5

Se suministraron gránulos poliméricos de SUPRADEL™ HTS o mezclas de SUPRADEL™ HTS y RADEL® R PPSU precompuestos con la cantidad apropiada de TiO₂ (véase la Tabla 1) en un mecanismo de espumación que consistía en una extrusora de huso doble Collins con un diámetro de huso de 25 mm, configurada en serie con una extrusora de un único huso con un diámetro de huso de 45 mm. La salida de la primera extrusora (extrusora A) se suministró directamente a la segunda extrusora (extrusora B) configurada en una configuración de ángulo recto. La extrusora A tenía una relación L/D de 42 y la extrusora B tenía una relación L/D de 30. La extrusora B estaba equipada con un troquel dividido de 0,6 mm. Los gránulos producidos a partir de la formulación se suministraron a la extrusora A donde se fundieron (véase la Tabla 1, la temperatura de fusión). El punto de inyección para el agente de soplado estaba localizado a dos tercios de la parte inferior de la longitud axial de la extrusora A. Se midió e inyectó isopropanol (9% en peso) en el polímero fundido a presiones de 60-150 bar (6-15 MPa) dependiendo de la presión presente en el producto de fusión en la extrusora. La mezcla de polímero homogeneizado fundido e isopropanol después se suministró a la extrusora B donde la mezcla se enfrió hasta temperaturas entre 250 y 280°C. La mezcla después se extruyó a través del troquel dividido para formar una película espumada. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplos n.º	4	5
SUPRADEL™ HTS -2600NT (% en peso) ^a	100,0	50,0
RADEL® R 5100 PPSU (% en peso) ^a	-	50,0
TiO ₂ (% en peso) ^b	-	0,5
Isopropanol (% en peso) ^b	9,0	9,0
Temperatura de fusión (°C)	274	257
Propiedades de la espuma		

Densidad (kg/m ³) ^c	148	82
Espesor (mm)	3,4	4,9
Tamaño de celda (micrómetros) ^d	99	96

(^a) % en peso respecto al peso total de SUPRADEL™ HTS -2600NT y RADEL® R 5100 PPSU (^b) % en peso respecto al peso total de todos los componentes en la composición.

(^c) la densidad se determinó de acuerdo con el método de flotación por el cual la muestra se sumergió en agua durante aproximadamente 1 minuto y se midió el volumen desplazado (principio de Arquímedes). En dicha técnica de flotación el pesaje de las muestras de espuma se realizó en aire y en agua como en el procedimiento del método ASTM D792.

(^d) el tamaño de celda y la distribución de tamaños de celda en las espumas obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). El análisis de imágenes de las imágenes SEM de las secciones transversales de las espumas se realizó usando el software de análisis de imágenes "ImageJ" Versión 1.44 que está disponible al público en Internet.

Procedimiento general para termoformar el material de espuma (P)

El molde de arcilla y el material de espuma (P) se precalentaron en un horno de circulación de aire caliente hasta una temperatura de 210°C y se precalentaron durante un corto tiempo. Después de precalentar el molde hasta 210°C, dicho molde se retiró del horno de circulación de aire caliente, y se colocó en una placa de aluminio de 1/4" (6,35 mm). Entre el molde y la placa, se colocó un paño de respiración de nylon. La espuma después se colocó sobre el molde, se cubrió con otro trozo de paño de respiración, y se fijó con alfileres a una película de envasado de nylon con cinta adhesiva formando un sistema de envasado. Se insertó una válvula de liberación rápida en el sistema de envasado para permitir que dicho sistema se pusiera al vacío. El sistema completo de envasado se puso en el horno de circulación de aire caliente mantenido a una temperatura de 210°C. Después de 6 minutos de estabilización a 210°C, se aplicó un vacío a 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa) en un periodo de tiempo de 1 min. Cada 5 minutos después de ello, el vacío se aumentó por etapas en 1 pulgada de Hg (3,38 kPa). Después de 30 minutos más, la parte termoformada se había formado contra el molde sin agrietamiento. El horno de circulación de aire caliente se enfrió hasta que el horno estuvo a temperatura ambiente y cuando la temperatura del centro del molde alcanzó 120°C en el interior, se liberó el vacío. Se retiró la parte termoformada.

Ejemplo 6

El material de espuma del ejemplo 4 se termoforma de acuerdo con el procedimiento general, como se ha detallado anteriormente, pero ahora el horno de circulación de aire caliente se precalentó hasta 220°C y la espuma se puso sobre un molde de metal. Dicho ensamblaje después se colocó sobre una placa de aluminio de 1/4" (6,35 mm). El sistema completo de envasado ahora se colocó en el horno de circulación de aire caliente mantenido a una temperatura de 220°C. Después de 5 minutos de estabilización, se aplicó un vacío de 7,5 pulgadas de Hg (25,39 kPa) durante un periodo de tiempo de 5 minutos adicionales. Sin embargo, en esta fase la espuma ahora se formó sobre el molde agrietamiento. La parte termoformada no muestra retorno a la posición original y tiene una densidad de 145 kg/m³.

Ejemplo 7

El material de espuma del ejemplo 5 se termoforma del mismo modo que el descrito para el Ejemplo 6. La parte termoformada no muestra retorno a la posición original y tiene una densidad de 81 kg/m³.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo de espuma de poli(bifenil éter sulfona) termoformada que comprende las siguientes tres etapas:

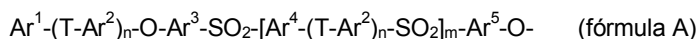
Etapa 1. preparar una composición espumable de poli(bifenil éter sulfona) [composición (FP)].

Etapa 2.- espumar la composición (FP) para producir un material de poli(bifenil éter sulfona) espumado [material de espuma (P)], y

Etapa 3. moldear dicho material de espuma (P) bajo el efecto del calor y la presión para proporcionar un artículo espumado termoformado,

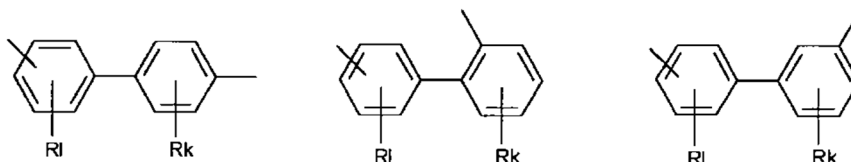
en el que la composición (FP) comprende un polímero de poli(bifenil éter sulfona) (P1) en una cantidad por encima del 50% en peso, basado en el peso total de la composición (FP),

y en el que más del 50% en peso de las unidades reiterativas del polímero de poli(bifenil éter sulfona) (P1) son unidades reiterativas (R2) de fórmula (A):



en la que:

- Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , y Ar^5 , iguales o diferentes entre sí y cada vez que aparecen, son independientemente un grupo aromático mono- o polinuclear; con la condición de que al menos un Ar^1 a Ar^5 sea un resto aromático que contiene al menos un grupo bifenileno, seleccionado del grupo que consiste en los que cumplen las siguientes fórmulas:



en las que R se selecciona del grupo que consiste en:

hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, alquilsulfonato, amina y amonio cuaternario y k y l, iguales o diferentes entre sí, son independientemente 0, 1, 2, 3 o 4, y

cada uno de T, iguales o diferentes entre sí, es un enlace o un grupo divalente que comprende opcionalmente uno o más de un heteroátomo;

n y m, iguales o diferentes entre sí, son independientemente cero o un entero de 1 a 5.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa un agente de nucleación en la etapa 1, en una cantidad de aproximadamente el 0,1 al 5% en peso basado en el peso total de la composición (FP).

3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la espumación en la etapa 2, se realiza mediante una técnica de espumación seleccionada de un grupo que consiste en procesos de celda de presión, procesos de autoclave, procesos de extrusión, procesos de inyección directa (Variotherm) y espumación en lecho.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que se usa un agente de soplado en la etapa 2, en una cantidad del 1 al 15% en peso basado en el peso total de la composición (FP).

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el moldeo del material de espuma (P) en la etapa 3, se realiza por un proceso de termoformado seleccionado de un grupo que consiste en formación al vacío, formación a presión, formación en molde acoplado y procesos de termoformado de lámina doble.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el proceso de termoformado se realiza en cuatro etapas: (i) preformación del material de espuma (P) bajo el efecto de calentamiento (es decir, la etapa de precalentamiento), (ii) formación del artículo espumado termoformado manteniendo el material de espuma (P) contra un molde a un diferencial de presión y calentamiento (es decir, la etapa de formación), (iii) enfriamiento del artículo espumado termoformado en el molde (es decir, la etapa de enfriamiento), (iv) recorte del artículo espumado termoformado (es decir, la etapa de recorte).

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el proceso de termoformado es un proceso de formación al vacío.

- 5 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que el material de espuma (P) se precalienta en la etapa de precalentamiento (i) hasta una temperatura de al menos 200°C y durante un intervalo de tiempo de al menos 10 min.
- 10 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el material de espuma (P) en la etapa de formación (ii) se mantiene contra un molde de temperatura controlada a un diferencial de presión en el que dicha presión es de al menos 2 pulgadas de Hg (6,77 kPa), estando el diferencial de presión preferiblemente en forma de un vacío.
- 15 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el vacío se aplica en una fase y se proporciona desde la presión atmosférica hasta un nivel 1 de presión de vacío máxima [vacío (1)] de al menos 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa) y una tasa de vacío de al menos 2 pulgadas de Hg (6,77 kPa)/min.
- 20 11. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el vacío se aplica en dos fases, en el que en la primera fase, el vacío se proporciona desde la presión atmosférica hasta un nivel 2 de presión de vacío [vacío (2)] de al menos 1 pulgada de Hg (3,38 kPa) y a una tasa de vacío de al menos 0,2 pulgadas de Hg (677 Pa)/min y en una segunda fase, el vacío se mantiene adicionalmente constante a vacío (2), o se aumenta continuamente hasta un nivel 3 de vacío máximo [vacío (3)] de al menos 5 pulgadas de Hg (16,96 kPa) o se aumenta de un modo por etapas hasta el vacío (3).
- 25 12. Un artículo termoformado preparado de acuerdo con el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. El artículo termoformado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho artículo es un componente estructural de aviones, un dispositivo electrónico móvil, un dispositivo médico, un material de construcción o un enser doméstico.