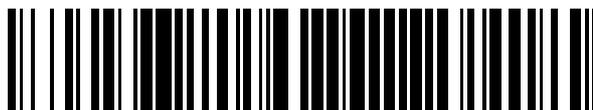


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 537**

51 Int. Cl.:

B29K 25/00	(2006.01)
B29K 33/00	(2006.01)
C08J 9/04	(2006.01)
B29K 101/10	(2006.01)
B29K 105/04	(2006.01)
B29C 44/34	(2006.01)
C08J 9/00	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2013 PCT/US2013/059570**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14052032**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2013 E 13766207 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2875067**

54 Título: **Espuma termoplástica nanocelular y proceso para obtener la misma**

30 Prioridad:

25.09.2012 US 201261705267 P

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

30.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZHU, LINGBO;
COSTEUX, STÉPHANE;
PATANKAR, KSHITISH A. y
MOORE, JONATHAN D.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 592 537 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 termoplástica nanocelular y proceso para obtener la misma

Esta invención se hizo con ayuda bajo contrato DE-EE0003916 concedida por el Departamento de Energía. El Gobierno ha concedido ciertos beneficios en esta invención.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a espuma de polímero termoplástico que tiene células de tamaño de nanómetro y a un procedimiento para hacer tal nanómetro.

Introducción

10 Los artículos polímeros de espuma (o simplemente, "espumas polímeras") son comunes en aplicaciones de aislamiento térmico. Muchas características de espuma polímera afectan a la conductividad a través de la espuma y por ello, a la eficacia de la espuma como aislamiento térmico. Por ejemplo, es sabido que la transferencia de calor a través del aislamiento de espuma polímera puede producirse por conducción, radiación y convección, (véanse por ejemplo, lecciones en la solicitud de publicación de patente de EE.UU, 2009/0148665). En el aislamiento típico con espuma polímera el modo dominante de transferencia de calor es conducción por gas de celda, que contribuye
15 aproximadamente al 75% de la conductividad térmica total. Por tanto, la reducción de la conducción de gas de celda puede reducir significativamente la transferencia de calor a través de espumas polímeras.

Una característica que afecta a la contribución de la conductividad térmica del gas de celda es el tamaño de celda. El tamaño de celda tiene pequeña influencia cuando el tamaño de celda está entre aproximadamente un micrómetro y un milímetro. Por encima de un milímetro, el comportamiento por convección tiende a aumentar la
20 conductividad térmica. Sin embargo, cuando el tamaño de celda de la espuma es inferior a aproximadamente un micrómetro, la conductividad del gas disminuye debido a lo que se conoce como Efecto Knudsen (véase, por ejemplo, la relación ilustrada en la Fig. 1. La curva sigue la metodología en Lee y otros, "Determination of a mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurement", Journal of Non-Crystalline Solids, marzo 2002, vol. 29, págs. 287-292). El Efecto Knudsen es un fenómeno que da por resultado una disminución de la conductividad térmica puesto que hay disponibles menos moléculas de gas de celda para colisionar y transmitir
25 calor dentro de cada celda individual. El Efecto Knudsen es significativo cuando el tamaño de celda y la conectividad entre celdas es del mismo orden de magnitud que el paso libre medio del gas que llena las celdas. La conductividad térmica debida al gas de celda se reduce casi a la mitad cuando el tamaño de la celda se reduce de un micrómetro a 300 nanómetros (nm) y se reduce en casi 2/3 cuando el tamaño de la celda se reduce de un micrómetro a menos de 100 nm. Por tanto, es deseable alcanzar tamaños de celda de 300 nm o menos, preferiblemente de 100 nm para minimizar la conductividad térmica mediante espuma.

Es deseable además lograr una distribución homogénea de la distribución del tamaño de celda. Incluso celdas
35 ocasionalmente grandes pueden reducir el efecto térmico de aislamiento de las celdas pequeñas (300 nm o menos, preferiblemente 200 nm o menos, aún más preferiblemente de 150 nm o menos). Por tanto, siendo iguales todas las cosas, es deseable, reducir el tamaño medio de celda de espuma a 300 nm o menos y en particular a 200 nm o menos, para conseguir una conductividad térmica más baja con espuma, especialmente en espuma que tiene una distribución del tamaño de celda homogénea. Sin embargo, es difícil reducir el tamaño de celda sin afectar a otras propiedades de un artículo polímero de espuma.

La porosidad, relación de volumen vacío a volumen de espuma, afecta también a la conductividad térmica de la
40 espuma polímera. La porosidad se puede expresar como una relación con un valor inferior a uno o como porcentaje, que es la relación multiplicada por 100. Generalmente, la disminución de la porosidad da por resultado un incremento de la conductividad térmica. Esto es debido a que la conductividad térmica a través de la red de polímero es el órgano que hace que las paredes que delimitan celdas de espuma sean típicamente más grandes que las de conductividad térmica mediante el gas dentro de las celdas.

45 Las espumas de polímero que tienen un tamaño de celda medio de 300 nm o menos y una porosidad de más de 0,50 son muy deseables, pero es difícil conseguirlas con tecnologías de espuma de soplado conocidas hasta ahora. Notablemente es deseable la tecnología de espuma soplada porque, a diferencia de la tecnología de aerogeles, por ejemplo, la tecnología de espumas no requiere para fabricación grandes volúmenes de disolventes.

50 En el desarrollo de un procedimiento para producir espuma que tiene un tamaño de celda particular, es útil considerar el número de sitios de nucleación efectivos. Sitios de nucleación efectivos son el número de sitios en una composición de polímero espumable que forma huecos, o células, cuando la composición de polímero espumable se expande a espuma (también conocida como "densidad de celda" en, por ejemplo, una publicación titulada "Un procedimiento para hacer piezas termoplásticas microcelulares", por Kumar y Suh, Polymer Engineering and Science, 1990 30 nov. nº 2, págs. 1323-1329. Controlando el número de sitios de nucleación efectivos y la

porosidad se controla el tamaño de celda medio de la espuma. Con el fin de conseguir una espuma térmicamente aislante, es deseable preparar espuma polímera que tiene como mínimo 3×10^{14} y, preferiblemente, 1×10^{15} o más, sitios de nucleación efectivos por cm cúbico de material de matriz polímera no espumada (densidad de nucleación) y expandida de forma que tenga una porosidad mayor que 0,70 (o 70% cuando se expresa como porcentaje).
 5 Puede ser un reto para inducir el número necesario de sitios de nucleación y conseguir la porosidad indicada cuando se prepara espuma que tiene celdas de tamaño nanométrico.

Sería un avance deseable en la técnica de la espuma polímera térmicamente aislante poder preparar espuma polímera soplada que tiene un espesor de como mínimo un milímetro y una densidad de nucleación de como mínimo 3×10^{14} , preferiblemente de como mínimo 1×10^{15} sitios de nucleación efectivos por cm cúbico de material de matriz de polímero no espumada y expandida de forma que tenga una porosidad mayor que 0,70%. Incluso sería más deseable que tal espuma polímera tuviera un tamaño de celda medio de 300 nm o menos, preferiblemente de 200 nm o menos, más preferiblemente de 150 nm o menos y aún más preferiblemente de 100 nm o menos

Se ha desarrollado espuma polímera que tiene al menos en parte estos rasgos deseados que contienen partículas de cargas de tamaño nanométrico (nanocarga) según se ha dado cuenta en la solicitud de patente publicada WO 2011/066060. Sin embargo, tales adhesivos pueden aumentar la viscosidad de una composición de polímero a medida que aumenta su concentración en la composición de polímero. Como resultado, hay un límite práctico para la cantidad de partículas nucleantes que se pueden añadir y dispersar y expandir en una composición de polímero para espumación. Es deseable poder preparar tal espuma sin requerir una carga de tamaño nanométrico (esto es, en ausencia de nanocargas).

Se ha desarrollado espuma polímera que tiene al menos en parte los rasgos deseados antes mencionados sin requerir nanocargas con tal de que esté presente un polímero termoplástico particular como componente primario en la matriz de polímero termoplástico, como se da cuenta en el documento WO 2011/112352. A pesar de las ventajas indicadas en el documento WO 2011/112352, es deseable encontrar un camino para alcanzar una porosidad que sea mayor que 70%, mientras que se sigue aumentando la densidad de nucleación, y/o consiguiendo tamaños de celda menores comparativamente con la tecnología particular de polímeros dada a conocer en WO 2011/112352. Esto es particularmente deseable cuando se usa un agente de soplado de dióxido de carbono.

Otras nanoespumas ilustran el espacio para avance en el campo de esa técnica.

Ruiz y otros, en Journal of Supercritical Fields 57(2011) 87-94 dan a conocer un método en dos etapas para hacer espuma microcelular que tiene un tamaño de celda en el intervalo de 0,3-300 micrómetros usando una composición de polímero que requiere un copolímero tribloque. Avanzaría la técnica si se dispusiera de un procedimiento para preparar nanoespuma sin requerir un copolímero tribloque.

El documento US2009/0130420 proporciona un método para preparar nanoespuma de policarbonato que proporciona el polímero que comprende unidades estructurales derivadas de compuestos de 2-hidroxicarbil-3,3-bis(hidroxifenil)ftalimidina. Es deseable no tener que usar este polímero específico o estar limitados a tecnología de policarbonatos.

Procedimientos de espumación que utilizan presiones altas de dióxido de carbono (véase por ejemplo US6555589 y US 6555590) o despresurización explosiva a velocidades de 15.000 a 200.000 MegaPascals por segundo (véase por ejemplo US20110287260) se ha demostrado que también son útiles para producir nanoespuma polímera. Sin embargo, los requerimientos ingenieriles para conseguir las altas presiones del dióxido de carbono y/o las velocidades de liberación de presiones explosivas son demasiado extremas para que haya un interés práctico en la producción de grandes muestras de espuma.

Producirían un avance en la técnica de la nanoespuma para identificar un procedimiento para preparar nanoespuma de polímero termoplástico que tiene una porosidad que es mayor que 70% mientras que se aumentara más la densidad de nucleación y/o el alcance de tamaños de celda menores en relación a la tecnología discutida en el documento WO 2011/112352 y sin requerir un copolímero tribloque, nanocargas, polímeros policarbonato especiales o velocidades de despresurización extremas.

Breve resumen de la invención

La presente invención ofrece una ventaja sobre las técnicas de WO 2011/112352 por proporcionar una vía para conseguir una porosidad que es mayor que 70%, mientras que se aumenta la densidad de nucleación y/o se alcanzan tamaños de celda menores en relación a la tecnología discutida en el documento WO 2011/112352, en particular cuando se usa un agente de soplado dióxido de carbono.

Sorprendentemente, la presente invención es resultado del descubrimiento de que la inclusión de un aditivo que tiene una solubilidad en la matriz de polímero de la espuma resultante dentro de un intervalo estrecho de la

solubilidad del dióxido de carbono y mientras que está presente a una concentración relativamente baja, da por resultado una nanoespuma que tiene una porosidad mayor que 70%, mientras que se produce una celda menor y/o una densidad de nucleación más alta en relación a tecnología de WO 2011/112352. Además, la presente invención no requiere un copolímero tribloque, nanocargas, polímeros policarbonato especiales o presiones extremas o velocidades de despresurización extremas.

En un primer aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar espuma polímera termoplástica, procedimiento que comprende: (a) proporcionar un polímero termoplástico seleccionado entre polímeros estirénicos y (met)acrílicos; (b) componer con el polímero termoplástico uno o varios aditivos que tienen un Parámetro de Solubilidad Total de Hansen que se diferencia del dióxido de carbono en menos de 2, siendo la concentración total del mencionado como mínimo aditivo o mencionados aditivos de 1,5 partes en peso o menos y 0,01 partes o más sobre la base de 100 partes en peso de polímero termoplástico, formando un compuesto polímero termoplástico; (c) incorporar en el polímero termoplástico a una presión inicial suficiente para prevenir la espumación, antes o después de la etapa (b), un agente de soplado que comprende 20 por ciento en moles de dióxido de carbono en relación al total de moles de agente de soplado; y (d) reducir la presión sobre la espuma del compuesto de polímero termoplástico dejando que el agente de soplado expanda el polímero termoplástico a la espuma de polímero termoplástico que tiene una porosidad de 70% o más, y al menos una de (i) un tamaño de celda medio de 200 nanómetros o menos; y (ii) una densidad de nucleación de como mínimo 1×10^{15} sitios de nucleación efectivos por centímetro cúbico de composición de polímero espumable que no incluye agente de soplado; en el que el polímero termoplástico y la espuma de polímero termoplástico están exentos de copolímeros de tribloque y polímeros derivados de compuestos de 2-hidrocarbilo-3,3-bis(hidroxifenil)ftalimidina, y en el que la reducción de presión en la etapa (d) ocurre a una velocidad que es de 7.500 mPaPascals por segundo o menos.

En un segundo aspecto, la presente invención es un artículo de espuma de polímero termoplástico obtenible por el procedimiento del primer aspecto, en el que el artículo de espuma de polímero termoplástico comprende el polímero termoplástico, formando el polímero termoplástico una matriz de polímero continua que define en ella múltiples celdas, artículo de espuma de polímero termoplástico caracterizado por tener: (a) un aditivo o más de un aditivo que tiene un Parámetro de Solubilidad Total de Hansen que se diferencia del dióxido de carbono en menos de 2, siendo la concentración total del mencionado como mínimo aditivo o mencionados aditivos de 1,5 partes en peso o menos y 0,1 partes o más sobre la base de 100 partes en peso de polímero termoplástico en la matriz de polímero termoplástico; (b) una porosidad de 70% o más; (c) al menos una de las siguientes: (i) un tamaño de celda medio de 200 nanómetros o menos; y (ii) una densidad de nucleación de como mínimo 10^{15} sitios de nucleación efectivos por centímetro cúbico de composición de polímero espumable; y caracterizado además, por estar exento de copolímeros tribloque y de polímeros derivados de compuestos de 2-hidrocarbilo-3,3-bis(hidroxifenil)ftalimidina.

El procedimiento de la presente invención es útil para preparar la espuma de la presente invención. La espuma de la presente invención es útil como material aislante térmico así como como medio de filtración o medio dieléctrico de bajo k.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 proporciona un trazado de la conductividad de espumas llenas de aire en función del tamaño de poro de espuma.

La Figura 2 proporciona un trazado de la porosidad frente al tamaño de espuma polímera.

Descripción detallada de la invención

Los métodos de ensayo se refieren al método más reciente como el de la fecha de prioridad de este documento cuando no se indica una fecha con el número del método de ensayo. Las referencias de ensayo contienen una referencia a la sociedad de ensayo y al número del método de ensayo. Se aplican aquí las siguientes abreviaturas del método de ensayo: ASTM se refiere American Society for Testing and Materials. EN se refiere a NORMA EUROPEA; DIN se refiere a Deutsches Institut für Normung e ISO se refiere a Organisation for Standards.

“Múltiple” significa dos o más. “Y/o” significa “y o una alternativa” Todos los intervalos incluyen puntos finales a no ser que se indique lo contrario.

“Polímero”, a no ser que se indique lo contrario, se refiere a homopolímero y copolímero. A no ser que se indique lo contrario, “copolímero” incluye copolímero de bloque, copolímero de injerto, copolímero alternante y copolímero al azar.

“(Met)acrílico” se refiere a “metacrílico” y “acrílico”. Por ello, un polímero (met)acrílico es un polímero seleccionado entre polímeros metacrílicos y acrílicos. Los polímeros metacrílicos contienen monómeros metacrílicos polimerizados. Los polímeros acrílicos contienen monómeros acrílicos polimerizados. Un polímero “metacrílico” puede ser un copolímero que contiene monómeros metacrílicos y monómeros acrílicos y como tal puede ser un

polímero metacrílico y un polímero acrílico. Si un copolímero está "libre de (met)acrílico" eso significa que carece de unidades de monómero acrílico y metacrílico copolimerizadas.

"Material matriz de polímero no espumado" se refiere a la composición de polímero no espumable que se expande a espuma polimérica, excepto que no incluye los componentes agente de soplado, antes de espumar.

5 El procedimiento de la presente invención usa y la espuma de la presente invención comprende polímeros termoplásticos seleccionados entre polímeros estirénicos y polímeros (met)acrílicos. Estos polímeros termoplásticos preferiblemente constituyen la mayoría, más preferiblemente 80% en peso o más, aún más preferiblemente 90% en peso o más, aún más preferiblemente 95% en peso o más y pueden ser el 100% en peso de la totalidad de polímeros termoplásticos, y deseablemente de totalidad de polímeros usados en el procedimiento de la presente
10 invención y presentes en la espuma de la presente invención. Es deseable seleccionar los polímeros termoplásticos entre copolímeros estireno-acrilonitrilo (SAN) y copolímeros (met)acrílicos. Preferiblemente, el polímero termoplástico comprende copolímero (met)acrílico a una concentración de más de 50% en peso y puede ser de 75% en peso o más, 90% en peso o más, o incluso más de 100% en peso sobre la base del peso total de polímero termoplástico. Entre los copolímeros (met)acrílicos particularmente deseables figuran copolímeros polimetilmetacrilato-co-etilmetacrilato (PMMA-co-EMA).
15

La presente invención requiere además uno o varios aditivos ("Aditivos de Hansen") que tienen un Parámetro de Solubilidad Total de Hansen que difiere del del dióxido de carbono en no menos de 2, preferiblemente 1,6 o menos, más preferiblemente 1,1 o menos, aún más preferiblemente uno o menos, aún más preferiblemente 0,75 o menos y todavía más preferiblemente 0,5 o menos. El Parámetro de Solubilidad Total Hansen caracteriza propiedades de un
20 material. Dos materiales que tienen Parámetros de Solubilidad Total de Hansen similares es más probable que sean miscibles o solubles entre sí. La diferencia entre el Parámetro de Solubilidad Total de Hansen de un componente y el dióxido de carbono es el valor absoluto de la diferencia entre los Parámetros de Solubilidad Total de Hansen del componente y el dióxido de carbono. Por tanto, el componente puede ser más o menos soluble en el polímero termoplástico que dióxido de carbono mientras que la diferencia esté dentro de intervalo antes señalado.

25 El parámetro de Solubilidad Total de Hansen es una suma de la dispersión, polar y los parámetros de solubilidad de Hansen de unión de hidrógeno para un componente. La determinación de los parámetros de solubilidad de Hansen para un compuesto dado usando el modelo Yamamoto-Molecular Break como se ha implementado en el software de ebook y envase de base de datos titulado: HSPiP Hansen Solubility Parameters in Practice", 3ª edición, asequible en el Internet en <http://www.hansen-solubility.com/index.php?id=11>.

30 Entre los ejemplos de Aditivos de Hansen figuran cualquier o cualquier combinación de varios de los siguientes:

(a) ácidos carboxílicos seleccionados entre ácido cerótico (ácido hexacosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido esteárico (ácido acotadecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido laurico (ácido dodecanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), ácido caprílico (ácido octanoico) y ácido butanoico;
35

(b) ácidos hidroxílicos seleccionados entre ácido 24-hidroxitetracosanoico, ácido 20-hidroxi-eicosanoico, ácido 16-hidroxidecanoico, ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 11-hidroxiundecanoico y ácido 10-hidroxidecanoico

(c) alcoholes seleccionados entre alcohol oleílico, (9-ocatdece-1-ol), alcohol carpílico, (1-octanol), alcohol cáprico (1-decanol), alcohol láurico (1-dodecanol), alcohol mirístico (1-tetradecanol), alcohol cetílico (1-hexadecanol), alcohol estearílico (1-octadecanol), alcohol araquidílico (1-eicosanol), alcohol behenílico (1-docosanol), alcohol lignocerílico (1-tetracosanol) y alcohol cerílico (1-hexacosanol);
40

(d) ésteres de etilo seleccionados entre butanoato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, decanoato de etilo, dodecanoato de etilo, tetradecanoato de etilo, palmitato de etilo y eicosanoato de etilo; y

45 (e) Aldehídos seleccionados entre hexanal y decanal.

Como referencia, la Tabla 1 proporciona el Parámetro de Solubilidad de Hansen para dióxido de carbono (CO₂) y ejemplos adecuados de aditivos de Hansen adecuados, todos en unidades de (MPa)^{1/2}, en los que MPa es MegaPascals. El Parámetro de Solubilidad total de Hansen para dióxido de carbono se determinó a partir de valores de "The Hansen Solubility Parameters: A User Handbook", por Charles M.Hansen, pág. 186 (CRC Press, 2ª Edición 2007). Se determina el parámetro total de solubilidad para dióxido de carbono tomando la raíz cuadrada de la suma de las tres partes del parámetro de la solubilidad de Hansen presentadas en la página del libro de Hansen. La cantidad de aditivo de Hansen es importante para la práctica de la presente invención. Se ha encontrado sorprendentemente que el exceso de aditivo de Hansen es perjudicial en la producción de nanoespumas

homogéneas por inducir la formación de celdas grandes (de un tamaño de varios micrómetros) cuando están presentes a una concentración demasiado alta.

5 La cantidad total de aditivo de Hansen es de 1,5 partes en peso o menos, preferiblemente de 1,25 partes en peso, aún más preferiblemente de 1,0 partes en peso, aún más preferiblemente de 0,75 partes en peso o menos en relación a 100 partes en peso de polímero termoplástico. Al mismo tiempo es deseable para el aditivo de Hansen estar presente en una concentración de 0,01 partes en peso o más, preferiblemente 0,05 partes en peso o más, aún más preferiblemente de 0,25 partes en peso o más en relación a 100 partes en peso de polímero termoplástico.

Tabla 1

Aditivos	Parámetro de solubilidad total de Hansen, MPA ^{1/2}	Diferencia de CO ₂ (MPa) ^{1/2}
CO ₂	17,4	0,0
Alcohol oleílico (9-octadecen-1-ol)	17,6	0,1
Ácido 16-hidroxihexadecanoico	19,1	1,6
Ácido 20-hidroxiieicosanoico	18,5	1,0
Ácido 24-hidroxitetracosanoico	18,1	0,7
Ácido caprílico (ácido octanoico)	18,2	0,7
Ácido cáprico (ácido decanoico)	17,9	0,4
Ácido láurico (ácido dodecanoico)	17,6	0,1
Ácido mirístico (ác. tetradecanoico)	17,4	0,0
Ácido palmítico (ác. hexadecanoico)	17,3	0,1
Ácido esteárico (ác. octadecanoico)	17,5	0,1
Ácido araquídico (ác. eicosanoico)	17,2	0,3
Ácido behénico (ácido docosanoico)	17,2	0,3
Ácido lignocérico (ác tetacosanoico)	17,1	0,3
Ácido cerótico (ácido hexacosanoico)	17,1	0,4
Alcohol caprílico (1-octanol)	18,6	1,2
1-nonanol	18,4	1,0
alcohol cáprico (1-decanol)	18,1	0,7
alcohol laurílico (1-dodecanol)	17,8	0,4
Alcohol miristílico (1-tetradecanol)	17,7	0,2
Alcohol cetílico ((1-hexadecanol)	17,5	0,1

Aditivos	Parámetro de solubilidad total de Hansen, MPA ^{1/2}	Diferencia de CO ₂ (MPa) ^{1/2}
Alcohol estearílico (1-octadecanol)	17,4	0,1
Alcohol araquidílico (1-eicosanol)	17,3	0,1
Alcohol behenílico (1-docosanol)	17,2	0,3
Alcohol lignocerílico (1-tetracosanol)	17,1	0,3
Alcohol cerílico 1-hexacosanol	17,2	0,3
Butanoato de etilo	17,4	0,0
Hexanoato de etilo	17,1	0,4
Octanoato de etilo	17,0	0,5
Decanoato de etilo	17,0	0,5
Dodecanoato de etilo	17,0	0,5
Tetradecanoato de etilo	16,8	0,6
Palmitato de etilo	16,8	0,6
Eicosanoato de etilo	16,8	0,6
Hexanal	18,6	1,1
Decanal	17,7	0,2

El procedimiento de la presente invención incluye componer el aditivo de Hansen con el polímero termoplástico formando un compuesto polímero termoplástico. Se puede componer por cualquier procedimiento de compuesto estándar conocido en la técnica para incorporar aditivos en un polímero termoplástico. Por ejemplo, se puede componer en estado fundido mezclando el aditivo de Hansen con el polímero termoplástico en un procedimiento en lote usando una mezcladora de alargamiento. Alternativamente se puede componer en régimen continuo usando una extrusora. Es deseable componer en un recipiente cerrado a no ser que el aditivo de Hansen tenga volatilidad despreciable a la temperatura y la presión a que se realiza la mezcla. El procedimiento de composición puede incluir moler polímeros a presión y/o mezclar el polímero con el aditivo de Hansen usando un disolvente que se elimina antes de espumar.

Se pueden proporcionar y componer en el polímero termoplástico como parte del compuesto termoplástico otros aditivos. Otros aditivos pueden incluir un componente o cualquier combinación de componentes seleccionados entre compatibilizadores, pirorretardadores, (tales como compuestos halogenados, incluidos polímeros bromados, así como compuestos que contienen fósforo), estabilizadores, plastificantes, pigmentos, colorantes, agentes atenuantes del rojo. El compuesto polímero resultante y la espuma resultante pueden contener o estar exentos de aditivos nucleantes, en particular en forma de nanocargas. Una de las ventajas de la presente invención es que para conseguir la espuma resultante son innecesarios aditivos nanocarga tales como nucleantes. Sin embargo, los aditivos nucleantes pueden estar presentes en el alcance más amplio de la presente invención. Entre los nucleantes adecuados figuran silsesquioxano (POSS) y nanopartículas de sílice. La presente invención, sin embargo, puede estar exenta de nanopartículas inorgánicas si así se desea. Los otros aditivos típicamente están presentes a una concentración de 5% en peso o menos, y pueden estar presentes a 1% en peso o menos o incluso a 0,1% en peso o menos, incluso a 0,01% en peso o menos en relación al peso total del polímero termoplástico.

En cualquier punto o en múltiples puntos anteriores, durante o después de componer el aditivo de Hansen en el polímero termoplástico, se incorpora un agente de soplado en el polímero termoplástico. La combinación de composición de polímero termoplástico y agente de soplado crea una composición de polímero espumable. La creación de la composición de polímero espumable ocurre y la composición de polímero espumable permanece bajo una presión inicial que es suficiente así para disolver el agente soplante en el polímero termoplástico y excluir la espumación de la composición de polímero espumable debido a la expansión del agente de soplado. Deseablemente, la presión inicial es de 10 megaPascales (MPa) o más alta, preferiblemente de 20 MPa o más alta,

aún más preferiblemente de 30 MPa o más alta con el fin de disolver completamente el agente de soplado en la composición de copolímero termoplástico. Al mismo tiempo, la presión inicial generalmente es inferior a 70 MPa preferiblemente 50 MPa o menos, aún más preferiblemente 40 MPa o menos con el fin de evitar tener que manejar presiones extremas, lo que puede hacer que el proceso tenga interés práctico en la producción de espuma a gran escala.

La concentración del agente de soplado total en una composición espumable deseablemente es de 18% en peso o más, preferiblemente de 20% en peso o más, aún más preferiblemente 22% en peso o más, y, muy preferiblemente, de 24% en peso o más con el fin de alcanzar la porosidad deseable. Al mismo tiempo, la cantidad de agente de soplado generalmente es de 50 en peso o menos, típicamente de 40 en peso o menos y con frecuencia de 35% en peso o menos. El porcentaje en peso está basado en el peso total de polímero espumable

El agente de soplado comprende dióxido de carbono a una concentración de 20 moles por ciento (% mol) o, más preferiblemente, 50% en moles o más y puede ser de 75% en moles o más e incluso 100% en moles sobre la base del total de moles de agente de soplado. Deseablemente, el dióxido de carbono está presente a una concentración de 20% en peso o más, preferiblemente de 22% en peso o más, y, muy preferiblemente, de 25% en peso o más. Al mismo tiempo, típicamente el dióxido de carbono está presente a una concentración de 50% en peso o menos, preferiblemente de 40% en peso o menos y, muy preferiblemente, de 35% en peso o menos. El porcentaje es en relación al peso total de composición polímera espumable.

Aparte de agentes de soplado que no son dióxido de carbono, si están presentes, se pueden seleccionar entre cualquier agente de soplado comúnmente usado para preparar espuma polímera. Entre los agentes de soplado adecuados figuran uno o varios de los siguientes gases orgánicos tales como argón, nitrógeno y aire; agentes de soplado orgánicos tales como agua, hidrocarburos alifáticos y cíclicos que tienen de uno a nueve carbonos, incluidos metano, etano, propano, n-butano, isobutano n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano, y ciclopentano; alcanos y alquenos total y parcialmente halogenados que tienen de uno a cinco carbonos, preferiblemente que están exentos de cloro (por ejemplo, difluorometano (HFC-32), perfluorometano, fluoruro de etilo (HFC-161), 1,1-difluorometano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 2,2-difluoropropano (HFC-272fb), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc); alcoholes alifáticos que tienen de uno a cinco carbonos tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; compuestos que contienen carbonilo tales como acetona, 2-butanona y acetaldehído; compuestos que contienen éter tales como dimetil éter, metil etil éter; compuestos carboxilato tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo; ácido carboxílico y agentes de soplado químicos tales como azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfo-hidrazida, 4,4-oxibencenosulfonilsemi-carbazida, p-tolueno sulfonilsemicarbazida, azodicarboxilato bórico, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamids, trihidrazinotriazina y bicarbonato sódico.

El procedimiento incluye además reducir la presión sobre el compuesto polímero termoplástico y dejar así que el agente de soplado expanda el polímero termoplástico a espuma polímera termoplástica. Una vez que la totalidad de agente de soplado y cualesquiera aditivos adicionales deseables se mezclan en una composición polímera espumable, la composición polímera espumable se expone rápidamente a una atmósfera a una presión más baja que la presión inicial con el fin de que pueda espumar. El grado de despresurización puede influir sobre la densidad de sitios de nucleación efectiva. Deseablemente, el grado de despresurización es de 10 MegaPascales por segundo (MPa/s) o más alto, preferiblemente de 20 MPa/s o más alto, más preferiblemente de 100 MPa/s o más alto, aún más preferiblemente de 200 MPa/s o más alto, todavía más preferiblemente de 500 MPa/s o más alto e incluso más preferiblemente un gigaPascal por segundo (GPa/s) o más alto. Al mismo tiempo, el grado de despresurización es 7,5 GPa/s o más bajo, preferiblemente 5GPa/s o más bajo y aún más preferiblemente de 3 GPa/s o más bajo.

La composición polímera espumable comienza la expansión a la temperatura de espumación de la composición polímera espumable. La temperatura de espumación para la composición polímera espumable es una temperatura a la que la composición polímera espumable está todavía en estado ablandado por debajo de la temperatura de ablandamiento de los polímeros termoplásticos netos de la composición polímera espumable. Deseablemente, la temperatura de espumación es de 40°C o más, preferiblemente de 50°C o más por debajo de la temperatura de ablandamiento de la matriz de polímero termoplástico neto. La razón de que la temperatura de espumación pueda ser tan baja es que el agente de soplado plastifica la resina de polímero termoplástico, lo que rebaja la temperatura de ablandamiento de la composición polímera espumable por debajo de la temperatura de ablandamiento del polímero termoplástico neto.

La temperatura de ablandamiento para un polímero termoplástico es la temperatura de transición vítrea para un polímero amorfo y la temperatura de fusión para un polímero semicristalino. Si un polímero termoplástico comprende más de un polímero amorfo continuo, la temperatura de ablandamiento es la temperatura de transición vítrea más alta de los polímeros amorfos continuos. Análogamente, si el polímero termoplástico comprende más de un polímero semicristalino continuo, la temperatura de ablandamiento es la temperatura de fusión más alta de los

polímeros semicristalinos continuos. Si el polímero termoplástico comprende tanto polímeros amorfos continuos como polímeros semicristalinos continuos, la temperatura de ablandamiento es la más alta de las temperaturas de transición vítrea más altas de los polímeros amorfos continuos y la temperatura de fusión más alta de los polímeros semicristalinos continuos.

5 Durante la expansión, la composición de polímero espumable se expande formando un artículo de espuma polímera. Opcionalmente, es beneficiosa una etapa adicional de acondicionamiento en la que la espuma resultante se expone a más calentamiento (por ejemplo, por exposición a aire caliente, agua caliente o aceite caliente) y/o posiblemente vapor de agua para inducir una expansión adicional antes de ser un artículo polímero de la presente invención.

10 La espumación puede ocurrir por cualquier técnica de espumación adecuada para preparar espumas polímeras termoplásticas, incluidas espumación en tanque por lotes y espumación por extrusión.

15 En espumación en tanque por lotes se proporciona una matriz de polímero termoplástico que contiene el aditivo de Hansen y cualesquier otros aditivos opcionales en un recipiente a presión (tanque), se proporciona un agente de soplado en el recipiente y presión, que dentro del recipiente es suficientemente alta como para disolver el agente de soplado en la matriz de polímero termoplástico a la concentración deseada. Una vez que se disuelve una concentración deseada de agente de soplado en la matriz de polímero termoplástico, se relaja la presión en el recipiente mientras que la matriz de polímero termoplástico está en un estado ablandado a la temperatura de espumación y se deja que la matriz de polímero termoplástico se expanda a un artículo de espuma polímera termoplástica. Típicamente, la disolución de agente de soplado en la matriz de polímero termoplástico a presión es suficiente para plastificar la matriz de polímero termoplástico a un estado ablandado sin requerir calentamiento por encima de la temperatura de ablandamiento de la matriz de polímero neto (temperatura de ablandamiento en ausencia de dióxido de carbono), aunque se pueda aplicar calor al tanque si fuera necesario para ablandar la matriz de polímero termoplástico para facilitar la espumación.

20 Un procedimiento de espuma por extrusión comprende proporcionar una composición espumable en una extrusora a una presión inicial y en un estado ablandado, y luego expeler la composición espumable a una temperatura de espumación del ambiente o a presión más baja que la presión inicial para iniciar la expansión de la composición espumable. Un procedimiento de extrusión puede ser continuo o semicontinuo (por ejemplo, extrusión acumulativa). En un procedimiento de extrusión general, la preparación de una composición de polímero espumable por mezcla de un polímero termoplástico con un agente de soplado en una extrusora por calentamiento de una composición de polímero termoplástico en una extrusora para ablandarlo, la mezcla de un polímero de agente de soplado junto con la composición de polímero termoplástico ablandado a una temperatura (inicial) y presión inicial que excluyen expansión del agente de soplado en cualquier cuantía significativa (preferiblemente, que excluye cualquier expansión del agente de soplado), deseablemente enfría la composición de polímero espumable a una temperatura de espumación más bien que el uso de la temperatura inicial como temperatura de espumación y luego la expulsión de la composición espumable a través de una boquilla en un ambiente que tiene una temperatura y presión por debajo de la temperatura de espumación y la presión iniciales. Después de expeler la composición espumable a la presión más baja, el agente de soplado expande el polímero termoplástico a espuma de polímero termoplástico. Deseablemente, se enfría la composición espumable después de mezclar y antes de expulsarlo a través de la boquilla. en un procedimiento continuo, se expulsa la composición espumable a una velocidad esencialmente constante a la presión más baja para poder espumar esencialmente constantemente.

25 Los procedimientos de espuma por extrusión adecuados pueden beneficiarse del enfriamiento de la composición de polímero espumable a una temperatura de espumación por debajo de la temperatura inicial antes de expansión y mezcla extensiva de polímero espumable después de enfriar a la temperatura de espumación y antes de la extrusión.

30 La extrusión acumulativa es un procedimiento semicontinuo de extrusión que comprende: 1) mezclar un material termoplástico y una composición de agente de soplado formando una composición espumable de polímero; 2) extruir la composición de polímero espumable en una zona mantenida a una temperatura y presión que no permite que espume la composición de polímero espumable; la zona de mantenimiento tiene una boquilla que delimita una abertura de orificio a una zona de presión más baja a la que espuma la composición de polímero espumable y una puerta cerradiza que cierra el orificio de la boquilla; 3) abrir periódicamente la puerta mientras que de forma sustancialmente concurrente se aplica presión mecánica mediante un ariete móvil sobre la composición de polímero espumable para su eyección de la zona de mantenimiento a través del orificio de boquilla a la zona de menor presión, y 4) dejar que la composición de polímero espumable se expanda a espuma.

35 Los procedimientos de espuma en barra coalescidos generalmente son realizaciones adecuadas del presente procedimiento de extrusión. En general, durante un procedimiento de espuma en barra coalescida se extruye una composición de polímero espumable a través de una boquilla que contiene múltiples orificios orientados de manera que cuando la composición de polímero espumable se expende después de la extrusión, las barras resultantes de

5 polímero espumante tienen contacto mutuo y parcialmente coalescen juntas. El artículo de espuma resultante (“espuma en barra”) es una composición de barras de espuma que se extienden en la dirección de la espuma. Típicamente una piel define cada barra en la espuma de barra coalescida. Mientras que los procedimientos de espuma en barra coalescente son adecuados, los procedimientos pueden estar exentos de formar barras independientes y posteriormente fundirse juntas las barras formando la espuma de barra.

10 Las espumas extruidas y las espumas de tanque en lote son distintas de espuma de lecho de polímero expandido por estar exentas de colecciones de lechos encapsulados. Mientras que una espuma de barra tiene una piel similar a espuma de lecho, la piel de una espuma de barra no encapsula totalmente grupos de celdas, sino que más bien forma un tubo que se extiende sólo en la dirección de extrusión de la espuma. Los artículos de espuma polímera de la presente invención preferiblemente son de espuma polímera de tanque por lotes (espuma polímera preparada por un procedimiento de lotes en tanque) o espumas polímeras extruidas. Deseablemente, el procedimiento de la presente invención es un procedimiento de tanque por lotes o un procedimiento de espuma por extrusión.

15 El procedimiento de espumación puede incluir una etapa de expansión secundaria (postexpansión o postespumación). Se produce una etapa de expansión secundaria después de formarse una espuma de polímero termoplástico por calentamiento de la espuma resultante durante un período de tiempo para ablandar el polímero y expandir el gas en las celdas. Típicamente una etapa de expansión secundaria transcurre en varios minutos de la espumación inicial. El calentamiento durante la expansión secundaria se puede realizar, por ejemplo, sometiendo la espuma durante la expansión secundaria a aire caliente, aceite calentado, agua caliente y/o vapor de agua durante cierto tiempo.

20 La espuma termoplástica resultante se caracteriza por tener una porosidad de 70% o más y como mínimo uno de (i) un tamaño medio de celda de densidad del material de matriz de polímero (la totalidad no de vacío) de la espuma (ρ_m) usando la siguiente ecuación.

$$p\% = [1 - (\rho_r / \rho_m)] \times 100\%$$

25 La porosidad también se puede expresar como una relación (p) en vez de un porcentaje usando la siguiente ecuación:

$$p = 1 - [\rho_r / (\rho_m)]$$

Se determina la densidad del artículo de espuma polímera (ρ_r) por el método de Arquímedes de ASTM método D-162-03. Los artículos de espuma polímera de la presente invención deseablemente tienen una densidad de espuma de menos de 0,2 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y pueden tener una densidad de 0,18 g/cm^3 o menos..

30 Deseablemente, la porosidad de la espuma de la presente inyección es de 75% o más, preferiblemente de 80% o más y puede ser de 90% o más.

35 El artículo de espuma polímera tiene un tamaño medio de celda de 200 nanómetros (nm) o menos, preferiblemente de 150 nm o menos, más preferiblemente de 100 nm o menos. Típicamente, el tamaño medio de celda es como mínimo de 10 nm, o incluso 20 nm o más. Deseablemente, el artículo de espuma polímera está sustancialmente exento de celdas grandes, lo que significa que la fracción en volumen de celdas mayores de un micrómetro es de 10% o menos, preferiblemente de 5% o menos, y aún más preferiblemente uno por ciento o menos, en relación a las aberturas entre puntales.

40 Medir el tamaño numérico medio de celda (“tamaño medio de celda”) de una espuma de polímero por (a) preparación de una sección transversal de la espuma de polímero por criofraccionamiento de la espuma; (b) examen de una porción representativa de la sección transversal por microscopía de transmisión por barrido (SEM), en la que la porción representativa tiene dimensiones en el intervalo de dos micrómetros por dos micrómetros a diez micrómetros; (c) medida del tamaño de celdas (distancia por la celda, por ejemplo, diámetro) de 50-200 celdas al azar en la porción de la sección transversal; y (d) determinación de la media de todos los tamaños medidos.

45 Deseablemente, el tamaño de celda tiene una distribución de tamaño de celda monomodal. Sin embargo, en cualquier realización en la que la distribución del tamaño de celdas no es monomodal, el procedimiento de medida del tamaño medio de celda debe incorporar la selección de celdas para medir diámetro de la celda sin consideración de si el tamaño de celda es grande o pequeño con el fin de obtener un tamaño verdadero de celda media.

50 Para propiedades de aislamiento térmico óptimas, es deseable para 70% o más, preferiblemente 80% o más, de la totalidad de celdas, aún más preferiblemente 85% o más de la totalidad del artículo de espuma polímera tener un tamaño de celda de menos de 200 nanómetros.

Alternativamente, la espuma polímera se caracteriza además por una densidad de sitio de nucleación efectivo, expresado en número de sitios por centímetro cúbico (cm³) de material de matriz de polímero no espumado. El número de sitios de nucleación efectivos es equivalente al número de sitios de nucleación que se desarrollan en una celda única en la espuma final. Con claridad, celdas que nuclean independientemente pero que coalescen en un sitio de nucleación efectivo singular. Celdas que nuclean pero que colapsan y desaparece antes de la formación de la espuma final no cuentan como sitios de nucleación efectivos. El artículo de espuma polímera termoplástica tiene una densidad de sitios de nucleación efectivos de 1x10¹⁵ preferiblemente de 3x10¹⁵ o más, más preferiblemente de 1x10⁶ o más y puede ser 1x10¹⁷ o más por cm³ de composición de polímero espumable. Típicamente, la densidad de sitios efectivos de nucleación es inferior a aproximadamente 1x10¹⁹.

5

10

Se determina la densidad de sitios efectivos de nucleación (N₀) para un artículo de espuma polímera de la relación de porosidad (p) del artículo, el tamaño de celda medio, el tamaño de celda medio en nanómetros (d_{nm}), la densidad del artículo de espuma polímera (ρ_f) y la densidad de material no vacío en el artículo de espuma (ρ_m), ambos en gramos por centímetro cúbico (g/cm³). Se inicia el cálculo del volumen de celda media (V_{celda}) usando

$$V_{cell} = \frac{\pi d_{nm}^3 / 6}{10^{21}}$$

15

Se determina el número medio de celdas por centímetro de espuma (N_c) usando

$$N_c = \frac{p}{V_{cell}} = \left[10^{21} \frac{1 - \rho_f / \rho_m}{\pi d_{nm}^3 / 6} \right]$$

Se determina la densidad de nucleación efectiva (N₀) usando

$$N_0 = \frac{N_c}{1 - p} = \left[10^{21} \frac{\rho_m / \rho_f - 1}{\pi d_{nm}^3 / 6} \right]$$

20

La porosidad, densidad de sitios de nucleación efectivos y el tamaño medio de celdas están interrelacionados y dos de los valores permiten calcular el tercero. La Figura 2 ilustra un trazado de porcentaje de porosidad frente a tamaño medio de celdas e incluye líneas que designan valores efectivos de densidad de sitios de nucleación efectivos. Tales trazados permiten el uso de cualesquier dos parámetros de porosidad, tamaño medio de celda densidad efectiva de nucleación para determinar el tercero.

25

En una realización, el artículo de espuma termoplástica de la presente invención puede tener además una matriz de polímero termoplástico reticulada. La reticulación de una matriz de polímero termoplástico puede tener lugar después de irradiación de la matriz de polímero con la frecuencia de radiación. Con frecuencia, la matriz de polímero contiene un iniciador que instiga la reticulación y/o sirve o actúa como reticulador entre cadenas de polímeros después de la irradiación. La irradiación para conseguir reticulación, si se hace, típicamente se realiza completada toda la expansión. La irradiación puede ocurrir a medida que transcurre la expansión, pero esto es un procedimiento más complicado y causa aumentos de la viscosidad en la matriz del polímero durante la expansión.

30

A diferencia de las enseñanzas de cierta técnica anterior, el polímero termoplástico y la espuma de polímero termoplástico de la presente invención están exentos de polímero tribloque y polímeros derivados de compuestos de 2-hidrocarbilo-3,3-bis(hidroxifenil)ftalimidina.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar realizaciones de la presente invención.

35

Ejemplos

Los ejemplos siguientes usan como polímero termoplástico un polímero seleccionado de la Tabla 1 o la Tabla 2. La Tabla 1 contiene una lista de tres diferentes copolímeros polimetilmetacrilato-co-metacrilato de etilo (PMMA-co-EMA) aseguibles de Scientific Polymer Products. La Tabla 2 presenta las características de un copolímero SAN (TYRIL^{MC} 125, TYRIL es una marca comercial de The Dow Company).

40

Tabla 1

Polímero	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Tg (°C)	MMA, % peso	EMA, % peso
SPI	121	372	3,07	91,4	45,2	54,8
SP2	160	460	2,88	97,1	52,0	48,0
SP3	158	379	2,40	90,7	47,5	52,5

Tabla 2

Polímero	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Tg (°C)	Estireno % peso	Acrilonitrilo % peso
SANI	45	96	2,11	107,6	68	32

- 5 Las composiciones para los Ejemplos Comparativos (Comp Ejs) y Ejemplos (Ejs) se proporcionan con una caracterización, la espuma de polímero resultante termoplástico. Cada Comp Ej y Ej siguió un procedimiento similar para componer y espumar.

POSS Master Batch

- 10 Se prepara un lote especial de silsesquioxano polihédrico (POSS) para uso en ejemplos selectos siguientes de la manera siguiente. Se obtiene POSS Hybrid Plastics Inc. (n^o de catálogo MA0735). Se disuelve un gramo de POSS en cuatro gramos de etanol y la solución resultante se añade a 49 gramos de una forma de polvo del polímero termoplástico identificado más adelante para el ejemplo y se compone junto en una mezcladora Haake a 180°C y usando una velocidad de mezcla de 60 rpm con velocidad de mezcla durante 10 min. Se usa nitrógeno para reducir el contenido de etanol en el espacio de vapor por encima del material líquido resultante. Se elimina el material del lote de la mezcladora Haake y se enfría a temperatura ambiente. El lote especial de reserva contiene 2% partes en peso de POSS por cien partes en peso de polímero termoplástico.

Composición y espumación

- 20 Se prepara una composición de polímero termoplástico para cada ejemplo por mezcla en lote junto con el polímero, aditivo de Hansen y, si se especifica, lote especial de reserva POSS en una mezcladora Haake a 180°C y a 60 rpm de velocidad de mezcla durante 1 minutos. El moldeo por compresión de la composición de polímero en fase continua 200 grados Celsius (°C) y una presión a 8,6 MegaPascales durante dos minutos conduce a una placa que tiene un espesor de 1,5 mm para formar una hoja de copolímero. Se corta la placa en piezas que tienen una anchura de 4 a 6 mm, una longitud de 20 mm para uso en el proceso de espumación.

- 25 Se prepara espuma polímera por un procedimiento de espumación por lotes usando un recipiente de acero inoxidable conectado a una fuente de dióxido de carbono a presión y que contiene una válvula de liberación de presión. El volumen del recipiente está entre siete y 55 mm. Se insertan en el recipiente las piezas de la hoja del copolímero, que servirá como matriz de polímero termoplástico para la espuma de manera que se llene aproximadamente 5-10% del volumen del recipiente. El sobrellenado del recipiente evitará una expansión suficiente del polímero durante la espumación. Se cierra el recipiente con el polímero termoplástico (piezas de hoja de copolímero) dentro y se pone a presión el recipiente con dióxido de carbono a una presión de maceración (especificada más adelante) y acondicionado a una temperatura de maceración. Se deja que el recipiente esté a presión durante un tiempo especificado (especificado abajo) y luego se libera la presión del recipiente rápidamente usando la válvula de liberación de presión para alcanzar un grado de liberación de entre 0,7 y 3 gigaPascales (GPa) por segundo. Dentro del recipiente, la matriz de polímero se espuma formando un artículo de espuma polímera.
- 30 Para seleccionar muestras identificadas más adelante, se realiza una expansión secundaria en un minuto de despresurización sumergiendo el artículo de espuma polímera en un baño de agua caliente a la temperatura y durante el tiempo indicado para el ejemplo o el ejemplo comparativo.

Los artículos polímeros resultantes en cada uno de los Ejemplos tienen un espesor en un intervalo de tres a seis milímetros.

40 **Composiciones y características**

Ejemplo comparativo Ej A y Ejs. 1-4: Aditivos de Hansen Ácido Carboxílico

Se preparan los siguientes Comp. Ej A (no aditivo de Hansen) y Ejs 1-4 usando SP2 como polímero termoplástico y presión de maceración de 30 MPa, tiempo de maceración de 6 horas y temperatura de maceración de 35°C. No hay expansión secundaria. Los Comp Ej a y Ejs 1-4 se han hecho usando un recipiente de 7 milímetros y un grado de despresurización que está entre 0,7 y 1,5. G/Pa/s. La Tabla 3 contiene la caracterización del Comp Ej A y los Ejs 1-4

5

Tabla 3

Ejemplo	Aditivo de Hansen ^a	Tamaño medio de celda, nm	Porosidad, %	Densidad efectiva de sitios de nucleación (citas por cm ³)
Comp Ej A	Ninguno	85	73	8,6 x 10 ¹⁵
1	0,75 pph SA	85	75	9,3 x 10 ¹⁵
2	1,0 pph SA	85	78	10,7 x 10 ¹⁵
3	0,75 pph MA	85	76	9,9 x 10 ¹⁵
4	1,0 pph MA	85	78	10,8 x 10 ¹⁵

¹. Los aditivos de Hansen se expresan en partes en peso por cien en relación a 100 partes en peso de polímero termoplástico (pph). SA = ácido esteárico (diferencia del Parámetro de Solubilidad de CO₂=0,1). MA = ácido mirístico (diferencia del Parámetro de Solubilidad de CO₂ = 0,0)

10 Los datos de la Tabla 3 revelan que el uso del aditivo de Hansen sorprendentemente aumenta la densidad resultante de la densidad efectiva de sitios de nucleación sin aumentar perjudicialmente el tamaño medio de celda o disminuyendo perjudicialmente la porosidad. De hecho, la inclusión del Aditivo de Hansen aumenta sorprendentemente la porosidad. Los Ejs. 1-4 revelan un aumento en la densidad del sitio de nucleación efectiva que varía de 8 a 26% en el Com Ej A mientras que se mantiene un tamaño medio de celda de 85 nanómetros y una porosidad de aproximadamente 70%.

15

Comp. EjB y Ejs 5-8: Aditivos de Ácido de Hansen con Expansión Secundaria

Se preparan el siguiente Comp Ej B (no Aditivo de Hansen) y los Ejs 5-8 usando SP2 como polímero termoplástico y una presión de maceración de 33 MPa, tiempo de maceración de 6 horas y temperatura de 40°C. Se trata la espuma resultante a una expansión secundaria en baño de agua a 70°C durante 3 min. El Comp Ej b y los Ejs. 5-8 se hacen usando un recipiente de 7 mm y un grado de despresurización entre 0,7 y 1,5 GPa/s. La Tabla 4 contiene caracterización de Comp Ej B y Ejs 5-8.

20

Los datos de la Tabla 4 revelan que el uso del Aditivo de Hansen sorprendentemente aumenta la densidad efectiva de sitios de nucleación sin aumentar perjudicialmente el tamaño medio de celda o disminuir perjudicialmente la porosidad incluso cuando se usa una etapa de expansión secundaria. Los ejemplos 6-9 revelan un aumento de la densidad efectiva de sitios de nucleación que varía de 21% a 42% en el Comp. Ej B, mientras que se mantiene el tamaño de celda medio de aproximadamente 95 nanómetros (nm) y una porosidad por encima de 70%.

25

Tabla 4

Ejemplo	Aditivo de Hansen ^a	Tamaño de celda medio, nm	Porosidad, %	Densidad efectiva de sitios de nucleación (citas por cm ³)
Comp Ej B	Ninguno	95	82	9,9 x 10 ¹⁵
5	0,75 pph SA	95	85	12,7 x 10 ¹⁵
6	1,25 pph SA	90	82	12,0 x 10 ¹⁵
7	0,75 pph MA	95	83	13,1 x 10 ¹⁵
8	1,0 pph MA	90	84	14,1 x 10 ¹⁵

¹. Los aditivos de Hansen se expresan en partes en peso por cien en relación a 100 partes en peso de polímero termoplástico (pph). SA = ácido esteárico (diferencia del Parámetro de Solubilidad de CO₂=0,1). MA = ácido mirístico (diferencia del Parámetro de Solubilidad de CO₂ = 0,0)

5 Ejs Comprar. C y D y Ejs 9-14: Aditivos de Hansen varios. Expansión secundaria y Nucleador POSS

Se preparan los siguientes Comp Ej C (no Aditivo de Hansen) y Ejs. 9-12 usando SP3 como el polímero termoplástico y una presión de maceración de 33 MPa, tiempo de maceración de 5 horas y temperatura de maceración de 47°C. Se trata la espuma resultante a una expansión secundaria en baño de agua a 65°C durante 3 min. Cada uno de Comp Ej C y Ejs. 9 - 12 contiene 0,25 partes de POSS por cien partes en peso de polímero termoplástico. Los Comp. Ejs C y D y Ejs 9-12 se han hecho en un recipiente de 50 mililitros y usando un grado de despresurización entre 2,5 y 3 GPa por s. La Tabla 5 contiene caracterización de Comp Ejs C y D y Ejs 9-14.

10

Tabla 5

Ejemplo	Aditivo de Hansen ^a	Diferencia de CO ₂ del parámetro de solubilidad de Hansen	Tamaño de celda media, nm	Porosidad, %	Densidad efectiva de sitios de nucleación, citas por cm
Ej Comp. C	Ninguno	-	160	83	2,3 x 10 ¹⁵
9	0,5 pph-1-nonanol	1,0	150	83	2,8 x 10 ¹⁵
10	0,5-pph tetradecanol	0,2	150	85	3,1 x 10 ¹⁵
11	0,5 pph alc oleílico	0,1	160	85	2,6 x 10 ¹⁵
12	0,5 pph-octadecanoilo	0,1	130	85	4,7 x 10 ¹⁵

^a. Los Aditivos de Hansen se expresan en partes en peso por cien en relación con 100 partes en peso de polímero termoplástico (pph).

15

Se prepara el Comp Ej D (no aditivo de Hansen) y los Ejs. 13-14 usando SPI como copolímero termoplástico y presión de maceración de 33 MPa, Tiempo de maceración y temperatura de aceración de 50°C. Se trata la espuma resultante a expansión secundaria en un baño de agua a 65 durante 2 min. Cada uno de Comp Ej D y Ejs 13-14 contiene 0,05 partes en peso de POSS por cien partes en peso de polímero termoplástico. La Tabla 6 contiene caracterización de Comp Ej D y Reivindicaciones 13 y 14.

20

Tabla 6

Ejemplo	Aditivo de Hansen ^a	Diferencia de CO ₂ del parámetro de solubilidad de Hansen	Tamaño de celda media, nm	Porosidad, %	Densidad efectiva de sitios de nucleación, citas por cm
Comp Ej D	Ninguno	-	240	84	0,7 x 10 ¹⁵
13	0,05 pph de ácido lignocérico	0,3	210	85	1,1 x 10 ¹⁵
14	0,05-pph de ácido 16-hidroxihexa-decanoico	1,6	190	85	1,6 x 10 ¹⁵

^aLos Aditivos de Hansen se expresan en partes en peso por cien en relación con 100 partes en peso de polímero termoplástico (pph)..

5 Los datos de la Tabla 5 y la Tabla 6 revelan que el uso del Aditivo de Hansen sorprendentemente aumenta la densidad efectiva de sitios de nucleación sin aumentar perjudicialmente el tamaño medio de celda o disminuir perjudicialmente la porosidad incluso en presencia de nucleantes POSS y con una etapa de expansión secundaria. Los ejemplos 9-12 revelan que varios diferentes Aditivos de Hansen causan un aumento de la densidad efectiva de sitios de nucleación que varía de 13 - 104% sobre el Comp. Ej C, mientras que se mantiene el tamaño de celda medio próximo al Comp Ej C y por debajo de 200 nanometros (nm) y una porosidad similar al Comp Ej C y por encima de 70%. Los Ejemplos 13-14 revelan que diferentes Aditivos de Hansen causan un aumento de la densidad de nucleación efectiva que varía de 57-129% sobre el Comp Ej D mientras que se mantiene un tamaño de celda de aproximadamente 200 nm y una porosidad similar a la de Comp Ej D y por encima de 70%.

15 *Comp Ej E y Ejs 15-16. Polímero SAN con Nucleador POSS*

20 Se prepara el siguiente Ej E (no aditivo de Hansen) y Ejs 15-16 usando SANI como el polímero termoplástico y presión de maceración de 33 MPa, tiempo de maceración de 24 horas, temperatura de maceración de 30°C. Se realiza una segunda expansión a 60°C durante 3 min en un baño de agua caliente. El Comp Ej E y los Ejs 15-16 contienen, cada uno, 0,25 partes en peso de POSS en cien partes de polímero termoplástico. El Comp Ej E y los Ejs 15-16 se han hecho en un recipiente de 50 mililitros y usando una despresurización de entre 2,5 y 3 GPa por segundo. La Tabla 7 contiene características de Comp Ej E y Ejs 15/16.

Tabla 7

Ejemplo	Aditivo de Hansen	Tamaño de celda medio, nm	Porosidad	Densidad de sitios de nucleación efectiva, citas por cm ³
Comp Ej E	Ninguno	200	65	9,5 x 10 ¹⁵
15	0,5 pph de ácido mirístico	190	72	0,7 x 10 ¹⁵
16	1,0 pph de ácido mirístico	190	70	0,7 x 10 ¹⁵

^aLos Aditivos de Hansen se expresan en partes en peso por cien en relación con 100 partes en peso de polímero termoplástico (pph). El ácido mirístico tiene una diferencia de Parámetro de Solubilidad de Hansen de CO₂ de 0,0.

25 Los datos de la Tabla 7 revelan que el uso del Aditivo de Hansen sorprendentemente aumenta la densidad efectiva de sitios de nucleación sin aumentar perjudicialmente el tamaño medio de celda o disminuir perjudicialmente la porosidad para la espuma de polímero termoplástico SAN. De hecho, el Aditivo de Hansen realmente causa un aumento de la porosidad en los Ejs 15 y 16. Los Ejs 15 y 16 revelan un aumento de la porosidad en los Ejs 15 y 16, Los Ejs 15 y 16 revelan un aumento en la densidad del sitio de nucleación efectiva del 40% sobre el sitio de nucleación efectivo sobre el Comp Ej E mientras que se mantiene un tamaño medio de celda inferior a 200 nanómetros (nm) y una porosidad a 70% o por encima.

REIVINDICACIONES

1 Un procedimiento para preparar espuma de polímero termoplástico, procedimiento que comprende.

- (a) Proporcionar un polímero termoplástico seleccionado entre polímeros estirénicos y polímeros metacrílicos;
- 5 (b) Componer con el polímero termoplástico uno o varios aditivos que tienen un Parámetro Total de Solubilidad de Hansen que difiere del del dióxido de carbono en menos de 2, siendo la concentración total de mencionado o mencionados aditivos de 1,5 partes en peso o menos y 0,01 partes en peso o más sobre la base de 100 partes en peso de polímero termoplástico para formar un compuesto polímero termoplástico;
- 10 (c) Incorporar en el polímero termoplástico a una presión inicial suficiente para prevenir la espumación y, antes o después de la etapa (b), un agente de soplado que comprende 20 por ciento en moles o más de dióxido de carbono sobre la base de la totalidad de moles de agente de soplado; y no incluyendo agente de soplado.
- 15 (d) Reducir la presión sobre el compuesto de polímero termoplástico, con o que el agente de soplado puede expandir el polímero termoplástico a espuma de polímero termoplástico que tiene una porosidad de 70% o más y como mínimo una de (i) un tamaño medio de celda de 200 nanómetros o menos; y (ii) una densidad de nucleación de como mínimo 1×10^{15} sitios de nucleación efectivos por centímetro cúbico de composición espumable de polímero no incluyendo agente de soplado.

en el que el polímero termoplástico y la espuma de polímero termoplástico están exentos de copolímeros tribloque y polímeros derivados de compuestos de 2-hidroxicarbil-3,3-hidroxifenil)ftalimidina y en los que la reducción de presión en la etapa (d) se realiza a un grado de 7.500 megaPascales por segundo o menos.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 caracterizado además por seleccionarse los polímeros estirénicos entre copolímeros estireno-acrilonitrilo y seleccionarse los polímeros (met)acrílicos entre copolímeros (met)acrílicos

3. El procedimiento de la Reivindicación 2, caracterizado además por seleccionarse el polímero termoplástico entre copolímero de estireno-acrilonitrilo y copolímero de poli(met)metacrilato-co-poli(etil)metacrilato).

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el polímero (met)acrílico es 95% en peso o más del peso total de polímero termoplástico.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado además porque uno o varios aditivos se seleccionan entre un grupo consistente en ácido esteárico, ácido mirístico, ácido 16-hidroxihexadecanoico, ácido caprílico, alcohol oleílico, 1-nonadecanol, 1-tetradecanol y 1-octadecanol.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por componer además silsesquioxano oligómero polihédrico en el compuesto polímero termoplástico.

7. Un artículo de espuma de polímero termoplástico obtenible por el procedimiento de una de las reivindicaciones 1-6, en el que el artículo de espuma termoplástica comprende el polímero termoplástico, el polímero termoplástico que forma una matriz de polímero continua que delimita en ella múltiples celdas, caracterizado el artículo de espuma de polímero termoplástico por tener:

(a) uno o varios aditivos que tienen un Parámetro Total de Solubilidad de Hansen que difieren del del dióxido de carbono en menos de 2, siendo la concentración total del mencionado o los mencionados aditivos de 1,5 partes en peso, o más de 0,1 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de polímero termoplástico en la matriz de polímero termoplástico;

(b) una porosidad de 70% o más;

(c) como mínimo uno de los siguientes:

i, un tamaño medio de celda de 200 nanómetros o menos, y

ii. una densidad de nucleación de como mínimo 10^{15} sitios de nucleación efectivos por centímetro cúbico de composición de polímero espumable

y caracterizado además por estar exento de copolímeros tribloque y polímeros de compuestos derivados de 2-hidroxicarbil-3,3-bis(hidroxifenil)ftalidina.

8. El artículo de espuma de polímero termoplástico de la Reivindicación 7, caracterizado además por los polímeros estirénicos que se seleccionan entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo y los polímeros (met)acrílicos que se seleccionan entre copolímeros (met)acrílicos.

9. El artículo de espuma de polímero termoplástico de la reivindicación 8, caracterizado además por el polímero termoplástico que se selecciona entre copolímero de estireno-acrilonitrilo y copolímero de poli(metilmacrilato)-copoli(etilmacrilato).
- 5 10. La espuma de polímero termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 7-9 en la que el polímero (met)acrílico es 95% en peso o más de todos los polímeros termoplásticos de la matriz de polímero termoplástico.
11. La espuma de polímero termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 7-10 que además comprende silsesquioxano oligómero polihédrico.
- 10 12. La espuma de polímero termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 7-11, caracterizada además porque el aditivo o los varios aditivos que se seleccionan entre el grupo de ácido esteárico, ácido mirístico, ácido 16-hidroxihexadecanoico, ácido caprílico, alcohol oleílico, 1-nonadecanol, ácido 1-tetracosanoico, ácido 16-hidroxihexadecanoico, 1-tetradecanol y 1-octadecanol.
13. La espuma de polímero termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 7-12, caracterizada además por tener un tamaño medio de celda de 200 nanómetros o menos y una densidad de nucleación de como mínimo 10^{15} sitios efectivos de nucleación por centímetro cúbico de composición de polímero espumable

15

Figura 1

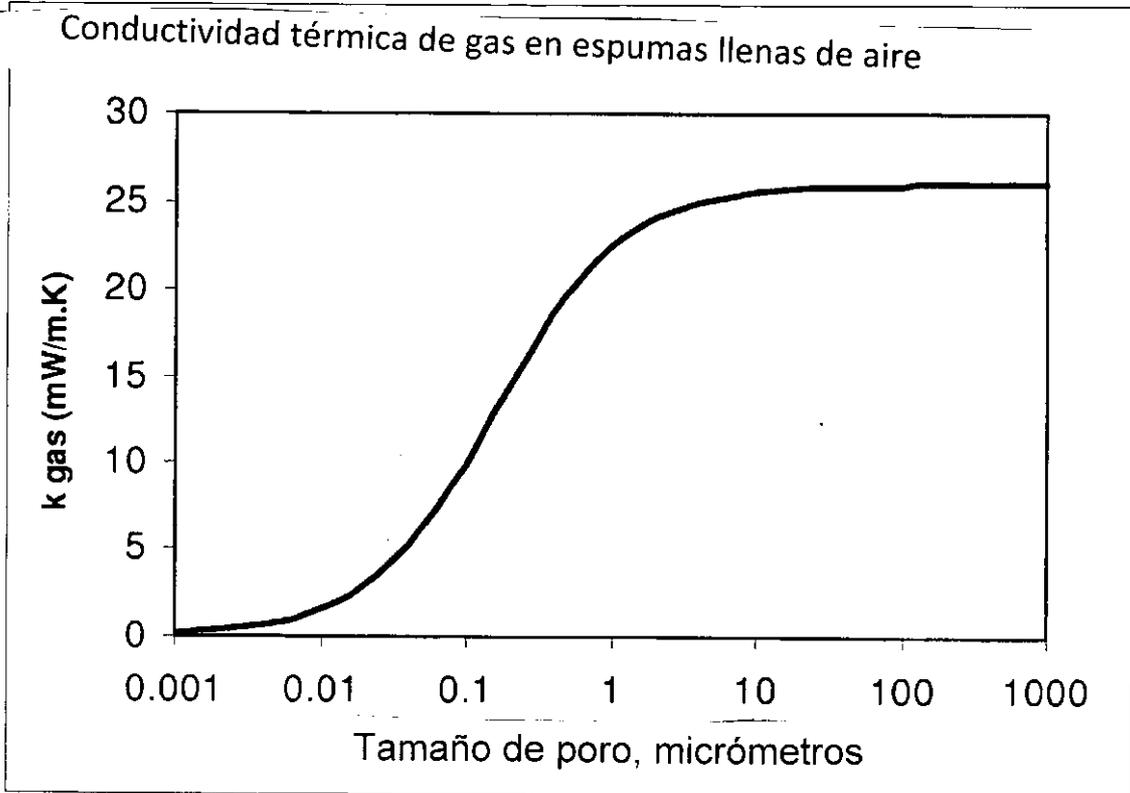


Figura 2

