

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 249**

51 Int. Cl.:

**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: **14.09.2012 PCT/US2012/055263**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13048761**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12769541 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2734577**

54 Título: **Nanoespuma polimérica**

30 Prioridad:

**30.09.2011 US 201161541309 P**

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

**05.06.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COSTEUX, STÉPHANE;  
BUNKER, SHANA P.;  
JEON, HYUN K. y  
JOG, PRASANNA K.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 671 249 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

Nanoespuma polimérica

Esta invención ha sido realizada con el apoyo del Gobierno de los Estados Unidos bajo el contrato DE-EE0003916 adjudicado por el Departamento de Energía. El Gobierno de los Estados Unidos tiene determinados derechos sobre esta invención.

**Antecedentes de la invención**

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una nanoespuma polimérica que comprende una mezcla de polímeros y a un método para preparar dicha espuma.

Descripción de la técnica relacionada

El aumento de la eficiencia energética es un objetivo siempre presente. Un uso extendido de la energía consiste en la creación y el mantenimiento de entornos a una temperatura particularmente deseable mediante calefacción y/o refrigeración. Un uso eficiente de la energía mientras se controla la temperatura en un área requiere una minimización del transporte de energía térmica entre el área de temperatura controlada y el entorno que rodea dicha área. Por lo tanto, habitualmente se utilizan materiales aislantes térmicos para aislar áreas de temperatura controlada con respecto a otras áreas que pueden estar a una temperatura diferente. Los materiales aislantes térmicos son comunes en estructuras de edificios y en electrodomésticos tales como frigoríficos y congeladores, por ejemplo.

Durante mucho tiempo se ha utilizado espuma polimérica como material aislante térmico. Históricamente, la espuma polimérica aislante térmica típica comprende múltiples células que tienen unas dimensiones de 100 micrómetros o más y requiere la presencia de gas con baja conductividad térmica dentro de las células de espuma. Aunque estas espumas poliméricas sirven bien como materiales aislantes térmicos, existe la oportunidad de mejorar las propiedades de aislamiento térmico de la espuma polimérica sin recurrir a gases con baja conductividad térmica. Una característica de la espuma polimérica que controla la conductividad térmica a través de la espuma consiste en el tamaño de célula. El comportamiento de las moléculas de gas dentro de células de espuma puede contribuir a la conductividad térmica a través de la espuma de polímero si las moléculas de gas se pueden mover libremente dentro de las células y chocar contra las paredes de las células. La contribución del gas en las células a la conductividad térmica a través de la espuma polimérica disminuye radicalmente cuando el tamaño de célula de la espuma se reduce por debajo de un micrómetro. Por ejemplo, la conductividad térmica debida al gas en las células se reduce prácticamente a la mitad después de reducir el tamaño de las células de espuma de un micrómetro a 300 nanómetros (nm) y se reduce prácticamente en 2/3 después de reducir el tamaño de las células de un micrómetro a menos de 100 nm. Por lo tanto, como aislamiento térmico es deseable una espuma polimérica que tenga una estructura nanoporosa (es decir, que tenga un tamaño de célula medio inferior a una micra; "nanoespuma"), en especial una espuma polimérica que tenga un tamaño de célula medio de 300 nm o menos, y de forma totalmente preferible de 100 nm o menos.

Además es deseable que la espuma polimérica aislante térmica tenga un gran volumen vacío. Por regla general, la conductividad térmica a través de la red de polímeros de una estructura de espuma polimérica es mayor que la conductividad térmica a través del gas en las células. Por lo tanto, una maximización de la cantidad de espacio vacío debido a las células en la espuma tendrá generalmente como resultado una disminución de la conductividad térmica a través de la espuma. Esto es particularmente difícil en caso de una espuma polimérica que tenga una estructura nanoporosa. Un modo de caracterizar el volumen vacío consiste en la "porosidad", que es la relación entre el volumen vacío y el volumen de la espuma. Para la espuma aislante térmica son deseables unos valores de porosidad de 0,50 o superiores.

El coste también es un aspecto importante del aislamiento térmico. Es deseable preparar espuma polimérica utilizando polímeros relativamente económicos, tales como polímeros estirénicos, en lugar de polímeros más costosos, tales como polímeros (met)acrílicos. Además es deseable reducir el coste y la complejidad evitando la inclusión de nanocargas como agentes de nucleación.

El documento WO 2011/112352 describe un artículo de espuma polimérica que comprende un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo, y estireno acrilonitrilo.

**Breve compendio de la invención**

La presente invención ofrece un avance en la tecnología de las nanoespumas poliméricas proporcionando una espuma polimérica que al mismo tiempo proporciona una solución a los deseos y retos arriba mencionados. La presente invención proporciona una nanoespuma que tiene una porosidad de 0,50 o superior en una espuma de polímero que contiene polímero estirénico sin necesidad de nanocargas. Sorprendentemente, la presente invención es un resultado del descubrimiento de que la inclusión de una determinada cantidad de un polímero que contiene

acrilonitrilo copolimerizado junto con un polímero (met)acrílico permite la formación de una nanoespuma polimérica que es altamente porosa. Todavía más sorprendentemente, la presencia del acrilonitrilo copolimerizado permite la formación de una nanoespuma polimérica altamente porosa que contiene una cantidad reducida (menos de un 50 por ciento en peso) de copolímero (met)acrílico. También es sorprendente la posibilidad de producir una nanoespuma polimérica que tiene una distribución estrecha de tamaños de célula (relación entre el diámetro medio en volumen y el diámetro medio numérico menor de 2,5) y una densidad celular mayor de  $10^{14}$  células por centímetro cúbico a partir de una sola fase de polímeros que comprende una mezcla miscible de copolímero de acrilonitrilo y polímero (met)acrílico.

En un primer aspecto, la presente invención consiste en una nanoespuma polimérica que comprende una fase de polímeros continua que define múltiples células, estando caracterizada la espuma polimérica: (a) por que la fase de polímeros continua comprende al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico seleccionado entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno; (b) por que la fase de polímeros continua comprende al menos un polímero (met)acrílico seleccionado entre poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), y copolímeros de metacrilato de metilo y/o de metacrilato de etilo con monómeros polares y/o monómeros no polares, estando la concentración de polímero (met)acrílico dentro de un intervalo del 5-90 por ciento en peso con respecto al peso total de la fase de polímeros continua, pero siendo la cantidad de copolímero metacrílico del 50% en peso o menos con respecto al peso total de la fase de polímeros continua; (c) por una porosidad de al menos un 50% del volumen total de espuma; (d) por una ausencia de aditivo de nucleación de tamaño nanométrico; y (e) por al menos una de las siguientes características: (i) las células tienen un tamaño de célula medio numérico de 500 nanómetros o menos; y (ii) una densidad de sitios de nucleación efectivos de al menos  $1 \times 10^{14}$  sitios por centímetro cúbico de material preespumado; estando el peso total de acrilonitrilo copolimerizado dentro de un intervalo del 3 al 28 por ciento en peso, basado en el peso total de la fase de polímeros continua, y teniendo al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico una temperatura de transición vítrea más alta que la de todos los polímeros (met)acrílicos.

En un segundo aspecto, la presente invención consiste en un método para preparar la nanoespuma polimérica del primer aspecto, consistiendo el método en: (a) mezclar entre sí por fusión al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico seleccionado entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y al menos un polímero (met)acrílico seleccionado entre poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), y copolímeros de metacrilato de metilo y/o de metacrilato de etilo con monómeros polares y/o monómeros no polares, para formar una fase de polímeros continua; (b) poner en contacto la fase de polímeros continua con un agente espumante que comprende al menos un 50 por ciento en peso de dióxido de carbono, basado en el peso total del agente espumante, a una presión de al menos 15 megapascales para formar una mezcla de polímeros espumable; (c) reducir la presión de la mezcla de polímeros espumable al menos en 10 megapascales, a una velocidad de al menos 10 megapascales por segundo, mientras la mezcla de polímeros espumable está a una temperatura de al menos 20 grados Celsius por debajo de la temperatura de transición vítrea del copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico que tiene la temperatura de transición vítrea más alta para permitir que la mezcla de polímeros espumable se expanda en la espuma polimérica del primer aspecto; estando la cantidad de acrilonitrilo copolimerizado en la fase de polímeros continua dentro de un intervalo del 3 al 28 por ciento en peso basado en el peso total de la fase de polímeros continua, representando la suma de polímeros (met)acrílicos el 5-90 por ciento en peso con respecto al peso total de la fase de polímeros continua, siendo la cantidad de copolímero metacrílico del 50 por ciento en peso o menos con respecto al peso total de la fase de polímeros continua, teniendo al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico una temperatura de transición vítrea más alta que la de todos los polímeros (met)acrílicos, y estando la mezcla de polímeros espumable libre de aditivo de nucleación de tamaño nanométrico.

El proceso de la presente invención es útil para preparar la espuma polimérica de la presente invención. La espuma polimérica de la presente invención es útil como artículo de aislamiento térmico.

### Descripción detallada de la invención

Los métodos de ensayo se refieren al método de ensayo más reciente como el de la fecha de prioridad de este documento cuando no se indica una fecha con el número del método de ensayo. Las referencias a los métodos de ensayo contienen tanto una referencia a la sociedad de ensayo como el número del método de ensayo. En la presente memoria se aplican las siguientes abreviaturas e identificadores de métodos de ensayo: ASTM se refiere a 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 International Organization for Standards.

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

“Polímero”, a no ser que se indique lo contrario, se refiere tanto a homopolímero como a copolímero. A no ser que se indique lo contrario, “copolímero” incluye copolímero de bloques, copolímero de injerto, copolímero alternante y copolímero aleatorio.

“(Met)acrílico” se refiere tanto a “metacrílico” como a “acrílico”. Por lo tanto, un polímero “(met)acrílico” es un polímero seleccionado entre polímeros metacrílicos y polímeros acrílicos. Los polímeros “metacrílicos” contienen monómeros metacrílicos polimerizados. Los polímeros “acrílicos” contienen monómeros acrílicos polimerizados. Un polímero “(met)acrílico” puede ser un copolímero que contiene tanto monómeros metacrílicos como monómeros acrílicos y, como tal, puede ser tanto un polímero metacrílico como un polímero acrílico. Si un copolímero está “libre de metacrílico”, ello significa que el copolímero carece de unidades de monómero metacrílico y acrílico copolimerizadas en el mismo.

La espuma polimérica comprende una fase de polímeros continua que define múltiples células dentro de la misma. La fase de polímeros continua consiste en todos los polímeros de la espuma polimérica. La fase de polímeros continua forma una matriz continua de una espuma polimérica que define los espacios vacíos, o células, de la espuma. La fase de polímeros continua puede tener componentes no poliméricos tales como cargas o aditivos mezclados dentro de la misma, de tal modo que la combinación de la fase de polímeros continua y los componentes no poliméricos constituye la matriz continua de la espuma, pero los componentes no poliméricos no se consideran parte de la fase de polímeros continua. Sin embargo, la espuma polimérica está libre de aditivos de nucleación de tamaño nanométrico. Los aditivos de nucleación de tamaño nanométrico tienen al menos dos, preferiblemente tres, dimensiones ortogonales que son menores de 30 nanómetros.

La fase de polímeros continua comprende al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico seleccionado entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). De forma deseable, el copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico contiene un 4 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente un 5% en peso o más y puede contener un 8% en peso o más, un 10% en peso o más e incluso un 15% en peso o más de monómeros de acrilonitrilo (AN) copolimerizados. Al mismo tiempo, de forma deseable, el copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico contiene un 40% en peso o menos de monómeros de acrilonitrilo (AN) copolimerizados.

La fase de polímeros continua comprende al menos un polímero (met)acrílico. El polímero (met)acrílico puede ser un homopolímero o un copolímero. El polímero (met)acrílico puede contener acrilonitrilo o estar libre de acrilonitrilo. Por ejemplo, la fase de polímeros continua puede ser una mezcla de al menos un copolímero de acrilonitrilo libre de (met)acrílico y al menos un polímero (met)acrílico que contiene acrilonitrilo. La fase de polímeros continua puede ser una mezcla de al menos un copolímero de acrilonitrilo libre de (met)acrílico y al menos un polímero (met)acrílico libre de acrilonitrilo. La fase de polímeros continua puede ser una mezcla de al menos un copolímero de acrilonitrilo libre de (met)acrílico y únicamente polímeros (met)acrílicos libres de acrilonitrilo.

El polímero (met)acrílico se selecciona entre poli(metacrilato de metilo) (PMMA); poli(metacrilato de etilo); copolímeros de metacrilato de metilo y/o de metacrilato de etilo con monómeros polares y/o monómeros no polares. Los monómeros polares adecuados incluyen uno o más seleccionados entre un grupo consistente en acrilatos de metilo, acrilatos de etilo, acrilatos de butilo, metacrilatos de butilo, ácido acrílico, acetato de vinilo, acrilonitrilo, vinil diaminotriazina, óxido de etileno y acril amida. Los monómeros no polares adecuados incluyen uno o más seleccionados entre estireno, isopreno, butadieno, monómeros que contienen dimetil siloxano y monómeros que contienen flúor.

La concentración de polímero (met)acrílico en la fase de polímeros continua está dentro de un intervalo de un 5 por ciento en peso (% en peso) o más, de forma deseable un 10% en peso o más, preferiblemente un 20% en peso o más, más preferiblemente un 30% en peso o más, y al mismo tiempo un 90% en peso o menos, preferiblemente un 80% en peso o menos, todavía más preferiblemente un 70% en peso o menos y puede ser de un 60% en peso o menos e incluso un 50% en peso o menos, basado en el peso total de la fase de polímeros continua. Adicionalmente, la cantidad total de copolímero metacrílico en la fase de polímeros continua es de un 50% en peso o menos, basado en el peso total de la fase de polímeros continua.

En una realización deseable, el copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico se selecciona entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y el polímero (met)acrílico se selecciona entre copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo y homopolímero de metacrilato de etilo.

La cantidad total de monómero de acrilonitrilo copolimerizado en los polímeros de la fase de polímeros continua es de un 3% en peso o más, preferiblemente un 4% en peso o más, más preferiblemente un 5% en peso o más, todavía más preferiblemente un 7% en peso o más, y al mismo tiempo es de un 28% en peso o menos, preferiblemente un 25% en peso o menos, todavía más preferiblemente un 20% en peso o menos y puede ser de un 17% en peso o menos, basado en el peso total de la fase de polímeros continua. Si la concentración de monómero de acrilonitrilo copolimerizado es menor del 3% en peso, basado en el peso total de la fase de polímeros continua, las propiedades de la espuma polimérica tienden a degradarse cuando se utiliza la presente mezcla de polímeros. Los copolímeros que contienen más de un 28% en peso de monómero de acrilonitrilo copolimerizado son difíciles de producir y difíciles de procesar en un proceso de fabricación de espuma.

Determinar la cantidad de AN en una fase de polímeros continua o copolímero que contiene acrilonitrilo mediante el siguiente método de resonancia magnética nuclear (RMN). Disolver una masa conocida ( $W_{\text{MUESTRA}}$ ) de fase de polímeros continua o polímero que contiene acrilonitrilo ("Muestra") y una masa conocida ( $W_{\text{std}}$ ) de patrón de

referencia de pirazina en un disolvente de cloroformo deuterado para preparar una muestra de RMN. Tomar un espectro de RMN <sup>13</sup>C cuantitativo sobre la muestra de RMN. El espectro tendrá un pico a 119 ppm correspondiente al AN y un pico a 145 ppm correspondiente al patrón de referencia de pirazina. Integrar el área bajo el pico de 119 ppm para obtener una intensidad del componente de AN (I<sub>AN</sub>) en la Muestra y bajo el pico de 145 ppm para obtener una intensidad del componente de patrón de referencia (I<sub>std</sub>). Determinar la masa absoluta de AN (W<sub>AN</sub>) en la Muestra utilizando la siguiente ecuación:

$$W_{AN} = [W_{std}] \times \left[ \frac{(I_{std})(M_0^{AN})}{(0.25)(I_{AN})(M_0^{std})} \right]$$

En donde  $M_0^{AN}$  es el peso molecular de AN y  $M_0^{std}$  es el peso molecular del patrón de referencia de pirazina. Determinar el % en peso de AN en la Muestra utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ en peso AN} = \left[ \frac{W_{AN}}{W_{MUESTRA}} \right] \times 100\%$$

Al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) que es igual o mayor que la T<sub>g</sub> de todos los polímeros (met)acrílicos en la fase de polímeros continua con el fin de conseguir una espuma polimérica que tiene una alta densidad de nucleación (10<sup>14</sup>/cm<sup>3</sup> o más) y una estructura celular uniforme. En la presente memoria, una referencia a la T<sub>g</sub> de un polímero se refiere a la T<sub>g</sub> del polímero en forma pura. Determinar la T<sub>g</sub> de un polímero mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con el método de ASTM E1356-03.

De forma deseable, la fase de polímeros continua es una mezcla de polímeros de una sola fase. Una mezcla de polímeros de una sola fase tiene una T<sub>g</sub> simple y forma una película de polímeros transparente. Determinar la T<sub>g</sub> de la fase de polímeros continua de acuerdo con el método de DSC de ASTM E1356-03. Si la fase de polímeros continua solo comprende polímeros miscibles, el método de ensayo pondrá de manifiesto una sola T<sub>g</sub> para la fase de polímeros continua. Si en la curva de DSC son evidentes múltiples valores de T<sub>g</sub>, hay dos o más polímeros inmiscibles y la fase de polímeros continua no es una mezcla de polímeros de una sola fase. Evaluar la transparencia mediante moldeo por compresión de una película de un (1) milímetro de espesor de la fase de polímeros continua y después valoración de la transparencia de acuerdo con el método de ASTM D1003. Un valor de transmitancia mayor de un 75% de acuerdo con el método de ASTM D1003 indica que la película es "transparente".

La espuma polimérica tiene una porosidad de al menos un 50% del volumen total de la espuma. La porosidad se puede expresar como una fracción o como un porcentaje. Determinar la porosidad de la espuma identificando primero la densidad (ρ) del material en la espuma (es decir, la fase de polímeros continua en combinación con los eventuales aditivos no poliméricos) y la densidad del artículo de espuma (ρ<sub>f</sub>). Determinar ρ<sub>f</sub> de acuerdo con el método de ASTM D-1622-03. Después, determinar la porosidad fraccionaria de la espuma (p) utilizando la siguiente ecuación:

$$p = [1 - (\rho_f / \rho)]$$

Determinar la porosidad como un porcentaje del volumen total de la espuma a partir de la porosidad fraccionaria utilizando la siguiente ecuación:

$$p\% = p \times 100\%$$

La espuma polimérica se caracteriza además por tener un tamaño de célula medio numérico de 500 nanómetros o menos o una densidad de sitios de nucleación efectivos de al menos 1 x 10<sup>14</sup> sitios por centímetro cúbico de material preespumado. De forma deseable, la espuma polimérica posee estas dos características.

Determinar el tamaño de célula medio numérico de una espuma polimérica mediante el siguiente procedimiento: (a) preparar una sección transversal de una espuma polimérica mediante criofractura de la espuma; (b) examinar mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) una porción representativa de la sección transversal con unas dimensiones entre dos micras por dos micras y diez micras por diez micras; (c) medir el tamaño de célula de 50-200 células aleatorias en la porción de la sección transversal; y (d) determinar la media de todos los tamaños medidos y utilizar este valor medio como el tamaño de célula medio numérico (D<sub>n</sub>) de la espuma polimérica utilizando la siguiente fórmula:

$$D_n = \sum_{i=1}^N D_i / N$$

en la que N es la cantidad de células medidas y D<sub>i</sub> es el tamaño de la cantidad de células i. El tamaño de célula de una célula redonda es igual al diámetro de la célula. El tamaño de célula de una célula no redonda es igual a la

media de la cuerda más larga y la cuerda más corta que se extienden a través del centroide de la sección transversal plana de la célula que es visible en la imagen de MEB.

Los tamaños de célula también se pueden caracterizar mediante un tamaño de célula medio en volumen ( $D_v$ ) tal como se determina utilizando la siguiente ecuación:

$$D_v = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N D_i^4}{\sum_{i=1}^N D_i^3} \right]$$

La relación entre  $D_v$  y  $D_n$  también es útil como una indicación de la amplitud de la distribución de tamaños de célula.

De forma deseable, la espuma polimérica tiene un tamaño de célula medio numérico de 500 nanómetros o menos, preferiblemente 300 nanómetros o menos, más preferiblemente 250 nanómetros o menos, todavía más preferiblemente 200 nanómetros o menos e incluso más preferiblemente 100 nanómetros o menos. Adicionalmente, la espuma polimérica puede presentar una relación entre el tamaño de célula medio en volumen y el tamaño de célula medio numérico menor de 2,5, preferiblemente 2,0 o menos, todavía más preferiblemente 1,7 o menos y de forma totalmente preferible 1,5 o menos.

La densidad de sitios de nucleación efectivos de una espuma polimérica es equivalente a la cantidad de sitios de nucleación que se desarrollan en una única célula en la espuma final. Hablando claramente, las células que experimentan nucleación de forma independiente pero que se fusionan en una sola célula corresponden a un solo sitio de nucleación efectivo. Las células que experimentan nucleación pero que se colapsan y desaparecen antes de la formación de la espuma final no cuentan como sitios de nucleación efectivos. Algunas realizaciones preferentes del artículo de espuma polimérica termoplástica tienen una densidad de sitios de nucleación efectivos de  $1 \times 10^{14}$  o más, preferiblemente  $1 \times 10^{15}$  o más, todavía más preferiblemente  $1 \times 10^{16}$  o más, y puede ser de  $1 \times 10^{17}$  o más. Normalmente, la densidad de sitios de nucleación efectivos es menor de aproximadamente  $1 \times 10^{19}$  con el fin de conseguir un porcentaje de porosidad mayor del 50%.

Determinar la densidad de sitios de nucleación efectivos ( $N_0$ ) de un artículo de espuma polimérica a partir de la porosidad ( $p$ ) del artículo de espuma polimérica, el tamaño de célula medio numérico en nanómetros ( $D_n$ ), la densidad del artículo de espuma polimérico ( $\rho_f$ ) y la densidad de material no vacío en el artículo de espuma ( $\rho_p$ ), ambas en gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ). Comenzar calculando el volumen de célula medio ( $V_{\text{célula}}$ ) utilizando:

$$V_{\text{célula}} = \frac{\pi(D_n)^3 / 6}{10^{21}}$$

Determinar la cantidad media de células por centímetro cúbico de espuma ( $N_c$ ) utilizando:

$$N_c = \frac{p}{V_{\text{célula}}} = \left[ 10^{21} \frac{1 - (\rho_f / \rho_p)}{\pi(D_n)^3 / 6} \right]$$

Determinar la densidad de nucleación efectiva ( $N_0$ ) utilizando:

$$N_0 = \frac{N_c}{1 - p} = \left[ 10^{21} \frac{(\rho_p / \rho_f) - 1}{\pi(D_n)^3 / 6} \right]$$

La espuma polimérica puede contener aditivos (poliméricos o no poliméricos) en la fase de polímeros continua. Los aditivos adecuados incluyen agentes atenuadores de radiación infrarroja (por ejemplo negro de carbón, grafito, escamas metálicas, dióxido de titanio u otros óxidos metálicos); arcillas tales como arcillas absorbentes naturales (por ejemplo caolín y montmorillonita) y arcillas sintéticas; cargas (por ejemplo talco y silicato de magnesio); retardadores de la llama (por ejemplo retardadores de la llama bromados tales como hexabromociclododecano y polímeros bromados, retardadores de la llama fosforosos tales como trifenilfosfato, y paquetes retardadores de la llama que pueden incluir agentes sinérgicos tales como, por ejemplo, dicumilo y policumilo); lubricantes (por ejemplo estearato de calcio y estearato de bario); captadores de ácido (por ejemplo óxido de magnesio y pirofosfato tetrasódico), pigmentos y estabilizador de agente espumante (por ejemplo polímeros y copolímeros de óxido de polialquileno no plastificantes incluyendo polietilenglicol (PEG), éteres de PEG, copolímeros aleatorios de poliestireno/anhídrido maleico (PS/AHM) injertados con óxido de polietileno, y copolímeros aleatorios de poliuretano injertados con etilenglicol; polidimetilsiloxano (PDMS) no plastificante y PDMS funcionalizado no plastificante incluyendo PDMS funcionalizado con hidroxilo y amina; y copolímeros aleatorios de PS/AHM. Un estabilizador de agente espumante es "no plastificante" si no reduce de forma significativa la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de una composición de polímeros cuando se dispersa en la composición de polímeros en una concentración adecuada para ser utilizada en esta invención.

El proceso de la presente invención consiste en un método para preparar la espuma polimérica de la presente invención. El proceso puede ser un proceso discontinuo, un proceso semicontinuo (por ejemplo una línea de extrusión que extrude composición de polímeros espumable en un molde, donde se expande en una espuma) o un proceso de espuma de extrusión continua que produce una longitud continua de espuma polimérica.

5 Mezclar entre sí por fusión al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico y al menos un polímero (met)acrílico para formar una fase de polímeros continua. El copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico, el polímero (met)acrílico y la fase de polímeros continua son tal como se han descrito previamente en relación con la espuma polimérica. De forma deseable, la fase de polímeros continua es una mezcla de polímeros de una sola fase. La mezcla entre sí por fusión de los polímeros puede tener lugar mediante cualquier método conocido. La mezcla por fusión puede tener lugar en una extrusora como parte de un proceso de espuma de extrusión continua, por ejemplo.

15 Poner en contacto la fase de polímeros continua con un agente espumante para formar una mezcla de polímeros espumable. El agente espumante comprende dióxido de carbono en estado líquido o en estado supercrítico. De forma deseable, el agente espumante consiste en un 50 por ciento en peso (% en peso) o más y en un 100% en peso o menos de dióxido de carbono, basado en el peso total del agente espumante. Los agentes espumantes adicionales, si están presentes, se pueden seleccionar entre cualesquiera de los agentes espumantes comúnmente utilizados para preparar espuma polimérica. Los agentes espumantes adicionales adecuados incluyen uno cualquiera de los siguientes o cualquier combinación de más de uno de los mismos: gases inorgánicos tales como argón, nitrógeno y aire; agentes espumantes orgánicos tales como agua, hidrocarburos alifáticos y cíclicos que tienen de uno a nueve carbonos, incluyendo metano, etano, n-propano, iso-propano, n-butano, iso-butano, n-pentano, iso-pentano, neo-pentano, ciclobutano y ciclopentano; alcanos y alquenos total y parcialmente halogenados que tienen de uno a cinco carbonos y que preferiblemente están libres de cloro (por ejemplo difluorometano (HFC-32), perfluorometano, fluoruro de etilo (HFC-161), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2 tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), 25 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 éter dimetílico, éter dietílico, éter metil etílico; compuestos de carboxilato tales como 30 formato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo; ácido carboxílico y agentes espumantes químicos tales como azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfo-hidrazida, 4,4-oxibenzeno sulfonilo semi-carbazida, p-tolueno sulfonilo semi-carbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazino triazina y bicarbonato de sodio.

35 La concentración de agente espumante es preferiblemente del 18% en peso o más, más preferiblemente del 20% en peso o más y todavía más preferiblemente del 24% en peso o más, y al mismo tiempo de forma deseable es del 60% en peso o menos, normalmente del 55% en peso o menos y puede ser del 50% en peso o menos, con respecto al peso de la fase de polímeros continua.

40 Poner en contacto la fase de polímeros continua con el agente espumante a una presión de al menos 15 megapascales (MPa) para formar la mezcla de polímeros espumable. La fase de polímeros continua puede estar en forma fundida o en forma sólida cuando se pone en contacto con el agente espumante. En particular, la fase de polímeros continua se refiere a los polímeros que forman la fase de polímeros continua en la espuma final y no implica necesariamente que la fase de polímeros continua sea un único material continuo a lo largo de todo el proceso. Por ejemplo, cuando el agente espumante se pone en contacto con la fase de polímeros continua para formar una composición de polímeros espumable, la fase de polímeros continua puede consistir en una sola pieza o 45 en múltiples piezas.

De forma deseable, la fase de polímeros continua está fundida y se mezcla cuando se pone en contacto con agente espumante para facilitar la dispersión rápida del agente espumante dentro de la fase de polímeros continua. De forma deseable, todo el agente espumante es absorbido dentro de la fase de polímeros continua al formar la mezcla de polímeros espumable.

50 La fase de polímeros continua puede estar en forma sólida, como ocurre con frecuencia en el caso de los procesos de espuma discontinuos. Por ejemplo, una sola pieza o múltiples piezas de la fase de polímeros continua se pueden introducir en un recipiente y después el recipiente se puede sellar y presurizar con agente espumante hasta una presión suficiente que provoca la absorción del agente espumante dentro de la fase de polímeros continua, formando de este modo una mezcla de polímeros espumable. Normalmente, el agente espumante plastificará la fase de polímeros continua y expandirá la fase de polímeros continua plastificada formando una espuma polimérica cuando la presión del recipiente se libera repentinamente. 55

60 La concentración de dióxido de carbono en la mezcla de polímeros espumable es normalmente del 10% en peso o más, preferiblemente del 20% en peso o más, y más preferiblemente del 25% en peso o más, mientras que al mismo tiempo, de forma deseable, es del 50% en peso o menos, preferiblemente del 45% en peso o menos y de forma totalmente preferible del 40% en peso o menos, basado en el peso total de la mezcla de polímeros espumable.

Reducir la presión de la mezcla de polímeros espumable al menos en 10 MPa, a una velocidad de al menos 10 MPa por segundo, mientras la mezcla de polímeros espumable está a una temperatura de al menos 20 grados Celsius (°C) por debajo de la Tg del copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico que tiene la Tg más alta en la mezcla de polímeros espumable. Después de reducir la presión, dejar que la mezcla de polímeros espumable se expanda formando una nanoespuma polimérica de la presente invención. La velocidad de la reducción de presión en la mezcla de polímeros espumable puede influir en la densidad de sitios de nucleación efectivos. Para conseguir la densidad de sitios de nucleación efectiva, la caída de presión se debería producir a una velocidad de al menos 10 MPa por segundo (MPa/s) o más, preferiblemente 50 MPa/s o más, más preferiblemente 100 MPa/s o más, todavía más preferiblemente 200 MPa/s o más y de forma totalmente preferible 500 MPa/s o más. Al mismo tiempo, la velocidad de la caída de presión es generalmente de 100 gigapascales por segundo (GPa/s) o menos, preferiblemente 15 GPa/s o menos, más típicamente 10 GPa/s o menos y todavía más típicamente 3 GPa/s o menos.

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar realizaciones de la presente invención. Preparar una composición de fase de polímeros continua para cada ejemplo mediante mezcla discontinua en una mezcladora Haake a 180 °C y con una velocidad de mezcla de 60 revoluciones por minuto durante diez minutos. Moldear por compresión la composición de fase de polímeros continua produciendo una placa con un espesor de 1,5 milímetros. Cortar la placa en piezas con una anchura de cuatro milímetros y una longitud de 20 milímetros para utilizarlas en el proceso de espumado.

Preparar artículos de espuma polimérica mediante un proceso de espumado discontinuo utilizando un recipiente de acero inoxidable de alta presión con una válvula de descarga de presión y conectado a una fuente de dióxido de carbono a presión. El volumen interno del recipiente es de 30 mililitros. Introducir en el recipiente una cantidad suficiente de piezas de la fase de polímeros continua para llenar de un 0,1% a un 5% del volumen interno del recipiente. Presurizar el recipiente con dióxido de carbono hasta una Presión de Impregnación y acondicionar el mismo a una Temperatura de Impregnación, y dejar que el recipiente permanezca a la Presión de Impregnación y la Temperatura de Impregnación durante un Tiempo de Impregnación, tal como se describe en la siguiente tabla:

Ejemplo	Tiempo de Impregnación (horas)	Temperatura de Impregnación (°C)	Presión de Impregnación (MPa)
1-7	10	33	30
8	11,25	30	33
9-20	10	30	33

Una vez transcurrido el Tiempo de Impregnación, liberar repentinamente la presión del recipiente utilizando la válvula de descarga de presión para permitir que el recipiente alcance la presión atmosférica (aproximadamente 0,1 MPa) a una velocidad de al menos 300 MPa/s. Dentro del recipiente, la composición de polímeros espumable se expande formando una espuma polimérica. La espuma resultante se sumerge inmediatamente en un baño de agua a 60 °C durante tres minutos. Caracterizar la espuma resultante tal como se ha descrito previamente. Los polímeros utilizados en los ejemplos son los siguientes:

Abreviatura	Polímero	Características
ABS 9030	Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno	Copolímero con un 24,4% en peso de AN y un 19% en peso de fase de caucho con respecto al peso total del copolímero; Tg = 112,6 °C
Optix™ 41 (Optix es una marca de fábrica de Plaskolite, Inc.)	Copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo	12% en peso de acrilato de etilo (basado en el peso total del polímero); Tg = 90,7 °C; MFR = 26 dg/10 min. Comercialmente disponible en Plaskolite, Inc.
Optix™ 68	Copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo	5,6% en peso de acrilato de etilo (basado en el peso total del polímero); Tg = 105,7 °C; MFR = 8 dg/10 min. Comercialmente disponible en Plaskolite, Inc.
Optix™ 75	Copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo	0,4% en peso de acrilato de etilo (basado en el peso total del polímero); Tg = 117,8 °C; MFR = 3,2 dg/10 minutos. Comercialmente disponible en Plaskolite, Inc.



## ES 2 671 249 T3

Abreviatura	Polímero	Características
PEMA-350k	Homopolímero de polietilmetacrilato	Mw = 350 kg/mol; Tg = 76,6 °C.
PS	Homopolímero de poliestireno	Mw = 168.000 g/mol; Tg de 100 °C (por ejemplo PS 168 de The Dow Chemical Company)
SAN-8	Copolímero de estireno-acrilonitrilo	7,8% en peso de AN Mw = 142 kg/mol; Mw/Mn = 2,25; Tg = 105,4 °C.
SAN-12	Copolímero de estireno-acrilonitrilo	12% en peso de AN Mw = 124 kg/mol; Mw/Mn = 2,2; Tg = 104,7 °C.
SAN-28	Copolímero de estireno-acrilonitrilo	28% en peso de AN Mw = 86,8 kg/mol; Mw/Mn = 1,87; Tg = 104,7 °C.
SAN-32	Copolímero de estireno-acrilonitrilo	32,2% en peso de AN Mw = 96,4 kg/mol, Mw/Mn = 2,11; Tg = 107,6 °C.
SAN-40	Copolímero de estireno-acrilonitrilo	40% en peso de AN Mw = 85 kg/mol Tg = 112,9 °C.
SAN-900	Copolímero de estireno-acrilonitrilo	15,6% en peso de AN Mw = 115 kg/mol, Mw/Mn = 2,25; Tg = 106,1 °C.
SAN-901	Copolímero de estireno-acrilonitrilo	15,2% en peso de AN Mw = 146 kg/mol; Mw/Mn = 2,13; Tg = 105,4 °C.
VM100	Copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo	8,9% en peso de acrilato de etilo. MFR = 10 dg/min; Tg = 95,3 °C; suministrado por Arkema.

(Mw = peso molecular medio ponderado; Mn = peso molecular medio numérico; Tg = temperatura de transición vítrea; y MFR = índice de fluidez (ensayado a 3,8 kilogramos/230 °C de acuerdo con ASTM D1238))

Ejemplos 1-8: Estireno-acrilonitrilo (SAN) y polietilmetacrilato (PEMA)

- 5 Los Ejemplos 1-8 ilustran espumas en las que la fase de polímeros continua es una combinación de copolímero de estireno acrilonitrilo y un homopolímero metacrílico. La Tabla 1 presenta las características de la fase de polímeros continua y las espumas resultantes:

Tabla 1

Ej.	Fase de polímeros continua				Características de la espuma				
	Polímero 1 (% en peso)	Polímero 2 (% en peso)	% en peso de AN	Tg <sup>1</sup> (°C)	Densidad de espuma (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Densidad de sitios de nucleación efectivos (cm <sup>-3</sup> )	Dn (nm)	Dv/Dn
1	SAN-28 (30)	PEMA-350k (70)	8,4	86	0,21	81	1,1 x 10 <sup>14</sup>	423	1,13
2	SAN-28 (40)	PEMA-350k (60)	11,2	90	0,24	78	2,2 x 10 <sup>14</sup>	317	1,26
3	SAN-8 (50)	PEMA-350k (50)	4	90	0,32	70	1,0 x 10 <sup>15</sup>	165	1,23
4	SAN-901 (50)	PEMA-350k (50)	8	94	0,45	59	3,1 x 10 <sup>15</sup>	96	1,27
5	SAN-900 (50)	PEMA-350k (50)	8	94	0,43	61	3,4 x 10 <sup>15</sup>	65	1,38
6	SAN-32 (50)	PEMA-350k (50)	16	77/107	0,29	74	1,3 x 10 <sup>14</sup>	357	1,41
7	SAN-28 (50)	PEMA-350k (50)	14	93	0,27	75	4,3 x 10 <sup>14</sup>	321	1,44
8	SAN-8 (60)	PEMA-350k (40)	4,8	96	0,35	68	2,9 x 10 <sup>15</sup>	113	1,20

<sup>1</sup> Una fase de polímeros continua con una sola Tg corresponde a una mezcla homogénea y únicamente es evidente una Tg. Cuando la mezcla no es homogénea, dos valores de Tg son evidentes y éstos son incluidos en el informe.

5 Ejemplos 9-20: Copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) o de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y metacrílico

Los Ejemplos 9-20 ilustran espumas en las que la fase de polímeros continua es una combinación de copolímero SAN o ABS y un copolímero metacrílico. La Tabla 2 presenta las características de la fase de polímeros continua y las espumas resultantes:

Tabla 2

Ej.	Fase de polímeros continua				Características de la espuma				
	Polímero 1 (% en peso)	Polímero 2 (% en peso)	% en peso de AN	Tg <sup>1</sup> (°C)	Densidad de espuma (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Densidad de sitios de nucleación efectivos (cm <sup>-3</sup> )	Dn (nm)	Dv/Dn
9	SAN-28 (50)	Optix 68 (50)	14	104	0,42	62	4,0 x 10 <sup>15</sup>	92	1,16
10	SAN-28 (50)	VM100 (50)	14	98	0,45	60	2,5 x 10 <sup>15</sup>	130	1,21

ES 2 671 249 T3

Ej.	Fase de polímeros continua				Características de la espuma				
	Polímero 1 (% en peso)	Polímero 2 (% en peso)	% en peso de AN	Tg <sup>1</sup> (°C)	Densidad de espuma (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Densidad de sitios de nucleación efectivos (cm <sup>-3</sup> )	Dn (nm)	Dv/Dn
11	SAN-28 (50)	Optix 41 (50)	14	101	0,21	82	6,9 x 10 <sup>14</sup>	233	1,43
12	SAN-8 (50)	VM100 (50)	4	102	0,45	60	3,9 x 10 <sup>15</sup>	90	1,19
13	SAN-12 (50)	VM100 (50)	6	102	0,46	58	4,8 x 10 <sup>15</sup>	82	1,17
14	SAN-900 (50)	VM100 (50)	8	102	0,34	69	4,0 x 10 <sup>15</sup>	103	1,18
15	SAN-28 (60)	VM100 (40)	16,8	102	0,44	61	3,1 x 10 <sup>15</sup>	99	1,16
16	SAN-28 (70)	VM100 (30)	19,6	103	0,38	66	4,9 x 10 <sup>15</sup>	91	1,18
17	SAN-28 (80)	VM100 (20)	22,4	106	0,44	60	4,5 x 10 <sup>15</sup>	86	1,26
18	SAN-28 (90)	VM100 (10)	25,2	106	0,32	71	5,0 x 10 <sup>14</sup>	210	1,49
19	ABS 9030 (50)	VM100 (50)	12,2	97 / 111	0,28	78	3,0 x 10 <sup>14</sup>	285	1,49
20	SAN-40 (70)	VM100	28	110	0,54	52	2,1 x 10 <sup>14</sup>	214	3,73

<sup>1</sup> Una fase de polímeros continua con una sola Tg corresponde a una mezcla homogénea y únicamente es evidente una Tg. Cuando la mezcla no es homogénea, dos valores de Tg son evidentes y éstos son incluidos en el informe.

Ejemplo Comparativo A - Copolímero metacrílico con una Tg más alta que el copolímero de AN

- 5 Para el Ejemplo Comparativo (EC) A, preparar una espuma del mismo modo que en los Ejemplos 1-20, pero utilizando la mezcla de polímeros indicada en la Tabla 3. La mezcla de polímeros para el Ejemplo Comparativo A incluye un copolímero de metacrilato que tiene una Tg más alta que el polímero que contiene AN libre de (met)acrilatos. El EC A tiene una mayor cantidad de células grandes.

Tabla 3

Ej.	Fase de polímeros continua				Características de la espuma				
	Polímero 1 (% en peso)	Polímero 2 (% en peso)	% en peso de AN	Tg (°C)	Densidad de espuma (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Densidad de sitios de nucleación efectivos (cm <sup>-3</sup> )	Dn (nm)	Dv/Dn
EC A	SAN-28 (50)	Optix 75 (50)	14	112	0,30	73	3,7 x 10 <sup>14</sup> (basado únicamente en células pequeñas)	240 + células grandes (> 3 micras)	7,67

Ejemplos Comparativos B-C - Necesidad de AN pero menos del 28% en peso

- 5 Para preparar los Ejemplos Comparativos B-D, preparar una espuma del mismo modo que en los Ejemplos 1-20, pero utilizando las mezclas de polímeros indicadas en la Tabla 4. Estas mezclas de polímeros no contienen ningún acrilonitrilo y demuestran que, sin acrilonitrilo, las espumas conducen a unas células grandes o a una baja porosidad.

Tabla 4

Ej.	Fase de polímeros continua				Características de la espuma				
	Polímero 1 (% en peso)	Polímero 2 (% en peso)	% en peso de AN	Tg <sup>1</sup> (°C)	Densidad de espuma (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Densidad de sitios de nucleación efectivos (cm <sup>-3</sup> )	Dn (nm)	Dv/Dn
EC B	PS (50)	PEMA-350k (50)	0	77/98	0,41	62,5	7,5 x 10 <sup>11</sup>	1.620	8,43
EC C	PS (70)	PEMA-350k (30)	0	77/105	31	31	aprox. 10 <sup>12</sup>	aprox. 500	aprox. 4,3

- 10 <sup>1</sup> Una fase de polímeros continua con una sola Tg corresponde a una mezcla homogénea y únicamente es evidente una Tg. Cuando la mezcla no es homogénea, dos valores de Tg son evidentes y éstos son incluidos en el informe.

Ejemplo Comparativo D - Necesidad de polímero (met)acrílico

- 15 Preparar el Ejemplo Comparativo D del mismo modo que en los Ejemplos 1-12, pero utilizando el polímero indicado en la Tabla 5. El polímero no contiene ningún polímero (met)acrílico, solo SAN. A consecuencia de ello, la espuma resultante tiene tamaños de célula muy grandes y una baja densidad de sitios de nucleación efectivos.

Tabla 5

Ej.	Fase de polímeros continua				Características de la espuma				
	Polímero 1 (% en peso)	Polímero 2 (% en peso)	% en peso de AN	Tg (°C)	Densidad de espuma (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	Densidad de sitios de nucleación efectivos (cm <sup>-3</sup> )	Dn (nm)	Dv/Dn
EC E	SAN-28 (100)	--	28	104	0,33	70	1 x 10 <sup>12</sup>	1.589	2,60

## REIVINDICACIONES

1. Una nanoespuma polimérica que comprende una fase de polímeros continua que define múltiples células, estando caracterizada la espuma polimérica:
- 5 (a) por que la fase de polímeros continua comprende al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico seleccionado entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno;
- 10 (b) por que la fase de polímeros continua comprende al menos un polímero (met)acrílico seleccionado entre poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), y copolímeros de metacrilato de metilo y/o de metacrilato de etilo con monómeros polares y/o monómeros no polares, estando la concentración de polímero (met)acrílico dentro de un intervalo del 5-90 por ciento en peso con respecto al peso total de la fase de polímeros continua, pero siendo la cantidad de copolímero metacrílico del 50% en peso o menos con respecto al peso total de la fase de polímeros continua;
- 15 (c) por una porosidad de al menos un 50% del volumen total de espuma;
- (d) por una ausencia de aditivo de nucleación de tamaño nanométrico; y
- (e) por al menos una de las siguientes características:
- (i) las células tienen un tamaño de célula medio numérico de 500 nanómetros o menos; y
- 20 (ii) una densidad de sitios de nucleación efectivos de al menos  $1 \times 10^{14}$  sitios por centímetro cúbico de material preespumado;
- estando el peso total de acrilonitrilo copolimerizado dentro de un intervalo del 3 al 28 por ciento en peso, basado en el peso total de la fase de polímeros continua, y teniendo al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico una temperatura de transición vítrea más alta que la de todos los polímeros (met)acrílicos.
- 25 2. La nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, en la que la fase de polímeros continua es una mezcla de polímeros de una sola fase.
3. La nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, en la que la fase de polímeros continua consiste en al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo y al menos un polímero (met)acrílico libre de acrilonitrilo.
4. La nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, en la que el copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico es un copolímero de estireno-acrilonitrilo.
- 30 5. La nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, en la que el copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico se selecciona entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y el polímero (met)acrílico se selecciona entre copolímeros de metacrilato de metilo/acrilato de etilo y homopolímero de metacrilato de etilo.
- 35 6. La nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, en la que las múltiples células tienen un tamaño de célula medio numérico de 300 nanómetros o menos.
7. La nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, en la que la densidad de sitios de nucleación efectivos es de al menos  $10^{15}$  sitios por centímetro cúbico de material preespumado.
- 40 8. La nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, en la que las células tienen una relación entre el tamaño de célula medio en volumen y el tamaño de célula medio numérico menor de 2,5.
9. Un método para preparar la nanoespuma polimérica de la reivindicación 1, consistiendo el método en:
- (a) mezclar entre sí por fusión al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico seleccionado entre copolímeros de estireno-acrilonitrilo y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y al menos un polímero (met)acrílico seleccionado entre poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), y copolímeros de metacrilato de metilo y/o de metacrilato de etilo con monómeros polares y/o monómeros no polares, para formar una fase de polímeros continua;
- 45 (b) poner en contacto la fase de polímeros continua con un agente espumante que comprende al menos un 50 por ciento en peso de dióxido de carbono, basado en el peso

total del agente espumante, a una presión de al menos 15 megapascales para formar una mezcla de polímeros espumable;

- 5 (c) reducir la presión de la mezcla de polímeros espumable al menos en 10 megapascales, a una velocidad de al menos 10 megapascales por segundo, mientras la mezcla de polímeros espumable está a una temperatura de al menos 20 grados Celsius por debajo de la temperatura de transición vítrea del copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico que tiene la temperatura de transición vítrea más alta para permitir que la mezcla de polímeros espumable se expanda en la espuma polimérica de la reivindicación 1;
- 10 estando la cantidad de acrilonitrilo copolimerizado en la fase de polímeros continua dentro de un intervalo del 3 al 28 por ciento en peso basado en el peso total de la fase de polímeros continua, representando la suma de polímeros (met)acrílicos el 10-90 por ciento en peso con respecto al peso total de la fase de polímeros continua, siendo la cantidad de copolímero metacrílico del 50 por ciento en peso o menos con respecto al peso total de la fase de polímeros continua, teniendo al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre de (met)acrílico una temperatura de transición vítrea más alta que la de todos los polímeros (met)acrílicos, y estando la mezcla de polímeros espumable libre de aditivo de nucleación de tamaño nanométrico.
- 15
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la fase de polímeros continua es una mezcla de polímeros de una sola fase.
- 20 11. El proceso de la reivindicación 9, en el que la mezcla de polímeros espumable contiene al menos un 10 por ciento en peso de dióxido de carbono con respecto al peso total de la mezcla de polímeros espumable.
12. El proceso de la reivindicación 9, en el que la velocidad de la caída de presión en el paso (c) está dentro del intervalo de 100 megapascales por segundo a tres gigapascales por segundo.