

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 572**

51 Int. Cl.:

C08J 3/215 (2006.01)

C08J 3/22 (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: **18.03.2015 PCT/US2015/021135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15148193**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2015 E 15714342 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3122801**

54 Título: **Espuma nanocelular con retardante de llama sólido**

30 Prioridad:

28.03.2014 US 201461971656 P

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

21.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHEN, LIANG;
KELLY-ROWLEY, ANNE M.;
BUNKER, SHANA P. y
COSTEUX, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 572 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 nanocelular con retardante de llama sólido

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar espuma nanocelular que contiene un retardante de llama que es sólido a 23 grados Celsius (°C) y 101 kilopascales de presión cuando está en forma pura.

Introducción

10 La espuma polimérica que tiene un tamaño de célula promedio por debajo de un micrómetro y un nanómetro o más es espuma nanocelular, o simplemente nanoespuma. Las células pequeñas de nanoespuma inhiben la conducción térmica a través de la nanoespuma, lo que hace que la nanoespuma sea deseable como material de aislamiento térmico. Cuando el tamaño de la célula de espuma es inferior a aproximadamente un micrómetro, la conductividad del gas disminuye en esa célula debido a lo que se conoce como el efecto Knudsen. El efecto Knudsen es un fenómeno que produce una disminución en la conductividad térmica ya que hay menos moléculas de gas disponibles dentro de cada célula para colisionar y transferir calor dentro de cada célula individual. El efecto Knudsen se vuelve significativo a medida que el tamaño de la célula y la conectividad entre las células se vuelve en el mismo orden de magnitud que el trayecto libre medio del gas que llena las células. La conductividad térmica debida al gas de la células se reduce casi a la mitad cuando el tamaño de la célula se reduce de un micrómetro a 300 nanómetros, y se reduce en casi 2/3 cuando el tamaño de la célula se reduce de un micrómetro a menos de 100 nanómetros.

20 Sin embargo, es un reto preparar nanoespuma polimérica de densidad suficientemente baja y dimensiones suficientemente grandes para hacer que la nanoespuma sea económicamente viable. Retener células de tamaño nanométrico requiere estabilizar las células pequeñas de la fusión en células más grandes y estables durante el proceso de formación de espuma. Los aditivos, especialmente los aditivos sólidos en forma de partículas, tienden a desestabilizar las células pequeñas y favorecen la coalescencia en células más grandes.

25 Para que sea valiosa para aplicaciones de la construcción, la nanoespuma debe cumplir con los estrictos requisitos de retardantes de llama. La retardación de la llama en espuma polimérica se logra típicamente incorporando retardante de llama en la matriz de polímero que se expande en espuma polimérica. Se usan retardantes de llama halogenados comúnmente en espuma polimérica.

30 Retardantes de llama de fósforo se han investigado recientemente como una opción de retardante de llama alternativo ignífugo y sin halógenos para una espuma polimérica. Por ejemplo, el tris (2-(dietoxifosforil) acetato de aluminio) ("FR-478") es un material que se ha mostrado prometedor como retardante de llama libre de halógenos para artículos poliméricos, particularmente aquellos que comprenden polímeros acrílicos. FR-478 es un material sólido que no es fácilmente soluble en polímeros adecuados para preparar espuma polimérica. Por lo tanto, la preparación de nanoespuma a partir de composiciones de resinas que contienen FR-478 no ha sido posible debido a que el aditivo sólido desestabiliza la formación de células de tamaño nanométrico.

40 La solicitud de patente internacional WO 2011/066060 A1 describe un artículo de forma polimérica que comprende una matriz de polímero termoplástico y un proceso para prepararlo. La solicitud de patente de los Estados Unidos US 2012/276576 A1 describe monolitos poliméricos porosos y un proceso para prepararlos. La solicitud de patente de los Estados Unidos US 2006/229374 A1 describe aerogeles microporosos basados en poliolefina y microporosos basados en políciclopentadieno y un método para prepararlos.

Avanzaría el estado de la técnica de nanoespumas el descubrir cómo incorporar un retardante de llama que sea sólido a 23°C y 101 kilopascales de presión cuando está en forma pura, especialmente un retardante de llama libre de halógenos como FR-478, en la nanoespuma, especialmente mientras se alcanzan valores de porosidad de al menos 60 por ciento para lograr una densidad de espuma deseablemente baja.

45 Breve compendio de la invención

La presente invención proporciona un proceso para preparar nanoespumas que contienen retardantes de la llama que son sólidos a 23°C y 101 kilopascales de presión cuando están en forma pura (retardantes de la llama "sólidos"), tales como FR-478, y alcanzar valores de porosidad de al menos 60%.

50 La presente invención es el resultado de descubrir un medio para dispersar el retardante de llama sólido en una resina polimérica a tamaños de partículas de retardantes de llama diminutos dentro de la resina. Como resultado, las partículas son menos desestabilizadoras a las células nanométricas que los tamaños de partícula más grandes que se pueden conseguir por molienda mecánica o fractura del material retardante de llama sólido.

La presente invención es útil para preparar nanoespuma que contiene un retardante de llama sólido nanoespuma, especialmente retardante de llama que es insoluble en la resina polimérica de la matriz de nanoespuma y, lo más

deseablemente, FR-478.

La presente invención es un proceso para preparar nanoespuma que comprende las siguientes etapas: (a) proporcionar una solución acuosa de un retardante de llama completamente disuelto en un disolvente acuoso, donde el retardante de llama es un sólido a 23°C y 101 kilopascales de presión cuando está en forma pura; (b) proporcionar una composición de polímero fluido seleccionada de una solución de polímero al menos parcialmente disuelto en un disolvente miscible en agua o un látex de partículas de polímero en una fase acuosa continua; (c) mezclar la solución acuosa de retardante de llama con la composición de polímero fluido para formar una mezcla; (d) eliminar el agua y, si está presente, el disolvente de la mezcla para producir una composición polimérica que tiene menos del 74 por ciento en peso de retardante de llama basado en el peso de la composición polimérica total; (e) formular la composición polimérica con un polímero de matriz para formar una composición polimérica matriz; y (f) espumar la composición polimérica de matriz en una nanoespuma que tiene un tamaño de célula promedio de menos de un micrómetro y una porosidad de al menos 60 por ciento.

Descripción detallada de la invención

"Y/o" significa "y, o alternativamente". Todos los intervalos incluyen puntos finales a menos que se indique lo contrario.

Los métodos de prueba se refieren al método de prueba más reciente desde la fecha de prioridad de este documento a menos que se indique una fecha con el número de método de prueba como un número de dos dígitos con guiones. Las referencias a los métodos de prueba contienen tanto una referencia a la sociedad de pruebas como el número del método de prueba. Las organizaciones de métodos de pruebas están referenciadas por una de las siguientes abreviaturas: ASTM se refiere a ASTM International (antes conocida como Sociedad Americana de Pruebas y Materiales); EN se refiere a la norma europea; DIN se refiere al Deutsches Institut für Normung; e ISO se refiere a la Organización Internacional de Normalización.

El proceso de la presente invención incluye proporcionar una solución acuosa de un retardante de llama completamente disuelto en un disolvente acuoso.

El retardante de llama de la presente invención es un sólido a 23°C y una presión de 101 kilopascales cuando está en forma pura. La forma pura significa puro y exento de disolventes o plastificantes.

El retardante de llama es soluble en disolvente acuoso. El disolvente acuoso incluye agua y cualquier combinación miscible de agua y uno o más codisolventes. Ejemplos de los que se puede seleccionar uno o más de un codisolvente incluyen metanol y etanol. Típicamente, el disolvente acuoso es 50 por ciento en volumen (%vol) o más de agua basado en el volumen de disolvente acuoso total. El disolvente acuoso puede ser 75% en volumen o más, 80% en volumen o más, 85% en volumen o más, 90% en volumen o más, 95% en volumen o más, 99% en volumen e incluso 100% en agua en total volumen de disolvente

El retardante de llama es al menos parcialmente soluble, y deseablemente es completamente soluble en un disolvente acuoso. Deseablemente, el retardante de llama es al menos parcialmente soluble, y más deseablemente es completamente soluble en agua. Determinar la solubilidad en disolvente acuoso a 101 kPa de presión y 25°C.

Los retardantes de llama deseables para su uso en la presente invención incluyen una o más de una sales carboxilato de aluminio que tienen la siguiente fórmula: $Al[OCO(CH_2)_nP(O)OR_1)(OR_2)]_3$ donde R_1 y R_2 son grupos hidrocabólico que pueden opcionalmente estar unidos y n es independientemente un número entero entre uno y dos, así como también tris (2-(dietoxifosforil)acetato) de aluminio, también conocido como "FR-478". El FR-478 es un retardante de llama particularmente deseable para su uso en la presente invención.

La solución acuosa de retardante de llama totalmente disuelto en disolvente acuoso contiene deseablemente 2 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente 2,5% en peso o más, aún más preferiblemente 3% en peso o más, incluso más preferiblemente 4% en peso o más, todavía aún más preferiblemente 5% en peso o más y puede ser 6% en peso o más, 7% en peso o más, 8% en peso o más e incluso 9% en peso o más mientras que al mismo tiempo es generalmente 12% en peso o menos, preferiblemente 11 % en peso o menos, y puede ser 10% en peso o menos, 9% en peso o menos, 8% en peso o menos, 7% en peso o menos e incluso 6% en peso de retardante de llama disuelto basado en el peso total de la solución acuosa de retardante de llama. La solución acuosa de retardante de llama no contiene retardante de llama sin disolver.

El proceso también requiere proporcionar una composición de polímero fluido seleccionada de una solución de polímero al menos parcialmente disuelto en un disolvente miscible en agua o un látex de partículas de polímero en una fase acuosa continua. La composición de polímero fluido puede ser polímero, al menos parcialmente, disuelto en un disolvente miscible en agua o un látex de partículas de polímero en una fase acuosa continua, o una combinación de ambos.

Un polímero que es "disuelto al menos parcialmente en un disolvente miscible en agua" puede estar completamente disuelto en el disolvente o parcialmente disuelto en el disolvente miscible en agua. Deseablemente, la mayor parte del polímero está disuelto y preferiblemente todo el polímero está disuelto en el disolvente miscible en agua.

"Disolvente miscible en agua" incluye cualquier disolvente o combinación de disolventes seleccionados de un grupo que consiste en agua y líquidos que se mezclan con agua a nivel molecular. Entre los ejemplos de líquidos que se mezclan con agua a nivel molecular se incluyen uno cualquiera o más materiales seleccionados de metanol, etanol, acetona y tetrahidrofurano.

- 5 En el alcance más amplio de la presente invención, el polímero disuelto al menos parcialmente en el disolvente miscible en agua puede ser cualquier polímero que sea al menos parcialmente soluble en el disolvente miscible en agua y preferiblemente sea completamente soluble en el disolvente miscible en agua. El polímero puede ser parcialmente, o incluso completamente, soluble en agua. Deseablemente, el polímero está seleccionado de polímeros de acrilato que incluyen uno cualquiera o una combinación de más de uno seleccionado de
- 10 polimetilmetacrilato (PMMA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo (MMA-co-EA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de metilo (MMA-co-MA), copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de butilo (MMA-co-BMA), copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de etilo (MMA-co-EMA), copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo, copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo/acrilato de etilo y esencialmente cualquier copolímero de metacrilato de metilo con monómeros de acrilato o metacrilato.
- 15 La concentración de polímero al menos parcialmente disuelto en el disolvente miscible con agua es típicamente un porcentaje en peso (% en peso) o más, preferiblemente dos % en peso o más y puede ser 2,5% en peso o más mientras que al mismo tiempo típicamente 20% en peso o menos, preferiblemente 10% en peso o menos y puede ser 5% en peso o menos.

- 20 El látex de partículas de polímero en una fase acuosa continua comprende fases discretas de polímero (partículas de polímero) dispersadas en una fase acuosa. La fase acuosa típicamente es agua, pero puede ser agua con otros fluidos miscibles en agua y/o componentes miscibles en agua presentes. La concentración de partículas de polímero de látex en la fase acuosa continua es deseablemente cinco% en peso o más, preferiblemente 10% en peso o más y puede ser 20% en peso o más mientras que al mismo tiempo es típicamente 65% en peso o menos, preferiblemente
- 25 50% en peso o menos y puede ser 40% en peso o menos o incluso 30% en peso o menos basado en el peso total de látex. Al mismo tiempo, el tamaño de partículas promedio en volumen de las partículas de polímero en el látex es deseablemente 30 nanómetros o más, preferiblemente 40 nanómetros o más, más preferiblemente 50 nanómetros o más, mientras que al mismo tiempo es típicamente 500 nanómetros o menos, preferiblemente 200 nanómetros o menos y puede ser de 100 nanómetros o menos. Determinar el tamaño de partículas promedio en volumen
- 30 utilizando el siguiente método de difracción de luz láser. Primero se prepara una muestra diluyendo el látex a un % en peso de sólidos con agua desionizada y luego se agita en vórtex durante 30 segundos dos veces. Determinar el tamaño de partículas promedio en volumen del látex usando un analizador de tamaño de partículas de difracción de luz láser Beckman Coulter LS13 320 (Beckman Coulter Corporation) usando un modelo óptico predeterminado por el software del instrumento.

- 35 Las partículas de polímero en el látex pueden, en el alcance más amplio de la presente invención, comprender cualquier polímero pero deseablemente está seleccionado de un grupo que consiste en copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN) y polímero de acrilato. Los polímeros de acrilato adecuados incluyen uno cualquiera o combinación de más de uno seleccionado de polimetilmetacrilato (PMMA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo (MMA-co-EA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de metilo (MMA-co-MA), copolímero de metacrilato de metilo/ metacrilato de butilo (MMA-co-BMA), copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de etilo (MMA-co-EMA), copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo, copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo/acrilato de etilo, y esencialmente cualquier copolímero de metacrilato de metilo con monómeros de acrilato o metacrilato.
- 40

- 45 El proceso requiere mezclar la solución acuosa de retardante de llama con la composición de polímero fluido para formar una mezcla. Deseablemente, esta etapa logra una mezcla homogénea de la solución retardante de llama en la composición de polímero fluido para dispersar el retardante de llama tan completamente alrededor del polímero en la composición de polímero fluido como sea posible. En general, no hay ninguna limitación sobre cómo se realiza la mezcla. La mezcla puede ser un proceso continuo o un proceso por lotes. Ejemplos de procesos continuos incluyen hacer fluir la solución acuosa de retardante de llama y la composición de polímero fluido juntos a través de un tubo con mezcladores estáticos, someter un flujo combinado de solución acuosa de retardante de llama y composición de
- 50 polímero fluido a elementos de mezcla activos, mediante mezcla de choque de corrientes de solución acuosa de retardante de llama y composición de polímero fluido, o cualquier combinación de dos o más de estos procesos. La mezcla también se puede realizar mediante un proceso por lotes, o como un proceso continuo en combinación con un proceso por lotes. La mezcla en lotes puede realizarse, por ejemplo, agitando una mezcla de solución acuosa de retardante de llama y composición de polímero fluido en un recipiente utilizando una paleta mezcladora.
- 55 Independientemente del método de mezcla, es deseable tener una mezcla de retardante de llama y polímero de la composición de polímero fluido tan homogénea como sea posible.

- Después de formar la mezcla de solución acuosa de retardante de llama y composición de polímero fluido, eliminar el agua y, si está presente, el disolvente de la mezcla para producir una composición de polímero (o "mezcla madre"). La composición de polímero comprende el polímero de la composición de polímero fluido con retardante de llama de la solución acuosa de retardante de llama disperso en el polímero, dentro del polímero, o tanto en como dentro del polímero. Cuando la composición de polímero fluido es un látex, el retardante de llama queda revestido
- 60

sobre las partículas de polímero del látex al eliminar el agua de la mezcla. Si las partículas de polímero del látex se fusionan irreversiblemente durante el secado, entonces el retardante de llama queda dispersado dentro de la masa de polímero resultante. Sin embargo, es deseable eliminar el agua (y el disolvente si está presente) de una mezcla que comprende látex bajo condiciones de temperatura y presión que eviten la fusión de las partículas de látex, es decir, que las partículas de látex no se fusionan indistinguiblemente, aunque pueden aglomerarse en grupos de partículas. En una situación en la que las partículas de látex no se fusionan indistinguiblemente, el retardante de llama reviste las partículas de polímero del látex en lugar de quedar dispersado dentro de una masa de polímero. Como resultado, el retardante de llama se dispone convenientemente como un fino revestimiento sobre partículas de polímero de tamaño nanométrico, y posteriormente se dispersa adicionalmente en el polímero de matriz de la espuma. Cuando la composición de polímero fluido comprende una solución de polímero disuelto al menos parcialmente en un disolvente miscible en agua, el retardante de llama queda dispersado dentro de la masa de polímero resultante de la eliminación de agua y disolvente.

Eliminar el agua y, si está presente, el disolvente (colectivamente "fase continua") de la mezcla por cualquier medio conocido, incluidos los seleccionados de métodos continuos y por lotes. Deseablemente, se elimina la fase continua por evaporación, opcionalmente al vacío. Un método para eliminar la fase continua de la mezcla es disponer la mezcla en un recipiente (por ejemplo, una bandeja o cubeta) y dejar que la fase continua se evapore, opcionalmente con aplicación de calor. Por ejemplo, la mezcla puede fluir continuamente a través de un canal calentado para evaporar la fase continua a medida que fluye. Otro método para eliminar la fase continua es mediante el secado por pulverización de la mezcla y la recuperación de los sólidos. El secado por pulverización es particularmente conveniente en combinación con el mezclado por choque de la solución acuosa de retardante de llama y la composición de polímero fluido para formar la mezcla justo antes de secar por pulverización la mezcla.

La eliminación de la fase continua de la mezcla proporciona una composición de polímero. La concentración de retardante de llama en la composición de polímero es deseablemente 10 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente 15 por ciento en peso o más, más preferiblemente 20 por ciento en peso o más, incluso más preferiblemente 30 por ciento en peso o más y puede ser 40% en peso o más, 50% en peso o más o 60% en peso o más mientras que al mismo tiempo es menor que 74% en peso, más preferiblemente 70% en peso o menos y aún más preferiblemente 60% en peso o menos y puede ser 50% en peso o menos basado en el peso total de la composición de polímero. Un experto en la técnica puede seleccionar relaciones de solución acuosa de retardante de llama y composición de polímero fluido para preparar mezclas que darán como resultado dicha composición de polímero. Esta composición de polímero resultante es, en esencia, una "mezcla madre" de retardante de llama para formular en otros polímeros para la formación de espuma.

Formular la composición de polímero resultante con un polímero de matriz para formar una composición de polímero de matriz. La formulación implica mezclar para formar deseablemente una mezcla homogénea de la composición de polímero y el polímero de matriz. Un experto en la técnica entiende cómo formular un material polimérico tal como la composición de polímero con otro polímero tal como el polímero de matriz. Los ejemplos de medios adecuados para la formulación incluyen la mezcla en estado fundido.

El polímero de matriz es deseablemente miscible con el polímero de la composición de polímero fluido. Miscible significa suficientemente compatible para poder mezclar a nivel molecular. El polímero de matriz puede comprender el, o consistir en el mismo polímero o polímeros que la composición de polímero fluido o diferente polímero o polímeros del polímero de la composición de polímero fluido. Deseablemente, el polímero de matriz está seleccionado de un grupo que consiste en copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN) y polímero de acrilato. Ejemplos de polímeros de acrilato adecuados incluyen una o cualquier combinación de más de un polímero de acrilato seleccionado de un grupo que consiste en polimetilmetacrilato (PMMA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo (MMA-co-EA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de metilo (MMA-co-MA), copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de butilo (MMA-co-BMA), copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de etilo (MMA-co-EMA), copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo, copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo/acrilato de etilo. y esencialmente cualquier copolímero de metacrilato de metilo con monómero de acrilato o metacrilato.

Es deseable formular la composición polimérica y el polímero de matriz en una relación tal que la concentración de retardante de llama en la composición de polímero de matriz resultante sea suficiente para alcanzar una concentración de fósforo en un intervalo de 1-3% en peso con respecto al peso total de la composición polimérica.

Un aspecto sorprendente de la presente invención es que la preparación de la composición de polímero de matriz hasta este punto da como resultado un tamaño de partículas retardantes de llama fino en la composición de polímero de matriz de modo que el retardante de llama no obstaculiza la formación de nanoespuma de alta porosidad (60 por ciento o más alto).

Espumar la composición de polímero de matriz en una nanoespuma que tiene una porosidad de al menos 60 por ciento, preferiblemente 65 por ciento o más y más preferiblemente 70 por ciento o más. Llevar a cabo la etapa de formación de espuma mediante cualquier método conocido para preparar nanoespuma que tenga una porosidad en el intervalo necesario y deseado. Por ejemplo, un método típico para espumar la composición de polímero de matriz incluye presurizar una mezcla de dióxido de carbono y la composición de polímero de matriz en condiciones de

temperatura y presión suficientes para disolver el dióxido de carbono en el polímero de matriz, preferiblemente para que el dióxido de carbono esté en un estado supercrítico, para formar una composición de polímero espumable y luego despresurizar la composición de polímero espumable para hacer que la composición de polímero espumable se expanda en espuma (es decir, para formar la espuma). Típicamente, la presión justo antes de la formación de la espuma es de diez MegaPascales (MPa) o superior, preferiblemente de 20 MPa o superior y más preferiblemente de 30 MPa o superior. La despresurización para formar espuma generalmente se realiza a una velocidad de al menos 100 megaPascales por segundo (MPa/s) o superior, preferiblemente de 500 MPa/s o superior y más preferiblemente de un gigaPascal por segundo o superior. Deseablemente, la etapa de formación de espuma se produce a una temperatura de 60°C o más fría.

La espuma de polímero resultante tiene un tamaño de célula promedio de menos de un micrómetro y una porosidad de al menos 60 por ciento. El tamaño de célula promedio puede ser de 750 nanómetros o menos, e incluso 500 nanómetros o menos, 300 nanómetros o menos, 250 nanómetros o menos, 200 nanómetros o menos, incluso 100 nanómetros o menos. Al mismo tiempo, la porosidad es deseablemente 65 por ciento o más, preferiblemente 70 por ciento o más y puede ser 75 por ciento o más, 80 por ciento o más e incluso 90 por ciento o más.

Medir el tamaño de célula promedio de una espuma como el tamaño celular promedio en número usando el siguiente método. Preparar una sección transversal de la espuma de polímero mediante la crio-fracturación de la espuma. Examinar una porción representativa de la sección transversal mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), donde la porción representativa tiene dimensiones en un intervalo de dos micrómetros por dos micrómetros a veinte micrómetros por veinte micrómetros. Medir el tamaño de la célula (distancia a través de la célula, por ejemplo, diámetro) de 50-200 células al azar en la parte de la sección transversal. Determinar el promedio de todos los tamaños medidos para obtener el tamaño celular promedio de la espuma.

La porosidad de una espuma caracteriza la extensión del volumen vacío en la espuma. La espuma polimérica comprende una matriz polimérica que define dentro de ella múltiples células. El volumen de las células de una espuma corresponde al volumen vacío en la espuma. Determinar la porosidad de una espuma como porcentaje (p%) a partir de la densidad de la espuma (ρ_f) y la densidad del material de matriz de polímero (todo el material no vacío) de la espuma (ρ_m) usando la siguiente ecuación:

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

Determinar la densidad del artículo de espuma polimérica (ρ_f) por el método de Arquímedes del método ASTM D-1622-03. Los artículos de espuma polimérica de la presente invención tienen deseablemente una densidad de espuma de menos de 0,4 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), y pueden tener una densidad de 0,3 g/cm^3 o menos, 0,2 g/cm^3 o menos o incluso 0,18 g/cm^3 o menos.

La presente invención proporciona un método para preparar nanoespuma que tiene una porosidad del 60 por ciento o más y que comprende un retardante de llama que es sólido a 23°C y una presión de 101 kilopascales cuando está en forma pura. Tal espuma es difícil de preparar debido a la presencia del retardante de llama sólido. Según el conocimiento del inventor, el presente proceso es el único proceso para preparar dicha espuma.

Ejemplos

La Tabla 1 identifica los materiales para su uso en la preparación de los siguientes Ejemplos (Ej) y Ejemplos Comparativos (Ej. Comp).

Tabla 1

Componente	Descripción
FR478	tris (2-(dietoxifosforil) acetato) de aluminio. Un método para sintetizar este material está disponible en el documento WO/2014/062411A1.
MMA-co-EA	Copolímero de metacrilato de metilo y 8,9% en peso de acrilato de etilo basado en el peso del polímero. El polímero tiene una temperatura de transición vítrea de 95,3°C y una velocidad de flujo del fundido de 10 decigramos por minuto según ASTM D1238 (condiciones de 3,8 kg/230°C). Disponible como "VM100" de Arkema.
Látex MMA-co-BMA	Un látex de partículas de polímero que comprende un copolímero de 65% en peso de metacrilato de metilo y 35% en peso de metacrilato de butilo. Preparar el látex como se describe a continuación.

40

Síntesis de látex MMA-co-BMA

5 Precargar un recipiente de reacción con agua desionizada y tensioactivo BASF DISPONIL™ FES 32 (4% en peso con respecto al peso del agua DI) y calentar a 85°C mientras se agita continuamente. Añadir un tampón de pH (1 parte en peso de carbonato de sodio para 20 partes en peso en agua desionizada) en el recipiente (1 parte en peso de solución para 25 partes en peso de la solución de agente tensioactivo inicial).

Preparar una emulsión de monómero que sea 3,2 veces el tamaño de la carga previa del recipiente de reacción, que consiste en 23% en peso de agua desionizada, 0,6% en peso de tensioactivo DISPONIL FES 32, 26,8% en peso de metacrilato de butilo y 49,6% en peso de metacrilato de metilo. Añadir 0,15% en peso de N-dodecil mercaptano.

10 Añadir 3,8% de la masa de emulsión de monómero en el recipiente de reacción para iniciar la reacción, e inyectar una solución de persulfato de sodio y agua desionizada (la relación de persulfato de sodio a agua desionizada es de 1,0 partes en peso a 10 partes en peso). La masa de esta solución es 30% de la masa de la emulsión de monómero iniciador.

15 Añadir, gota a gota, el resto de la emulsión de monómero en el recipiente de reacción durante una hora. Añadir persulfato de sodio en agua desionizada (0,5 partes en peso por 30 partes en peso, respectivamente) con la emulsión de monómero. La velocidad de alimentación de la solución de persulfato de sodio es el 6,3 por ciento de la velocidad de alimentación del MMA en masa. Añadir agua desionizada (1 parte en peso para 4 partes en peso de la emulsión de monómero) 50 minutos en la adición de la emulsión de monómero.

20 Al alcanzar la masa de polímero deseada, enfriar el hervidor hasta 75°C. Inyectar una mezcla de sulfato de hierro heptahidratado (II) en agua desionizada (solución al 0,15% en peso con 6 gotas de ácido sulfúrico por 500 mililitros (ml) de solución), sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (un % en peso en agua desionizada) en una relación de 25 partes en peso de solución de sulfato de hierro (II) a 8 partes en peso de solución de sal de EDTA. La masa del sulfato de hierro (II) y la solución de EDTA a la masa de alimentación de MMA es del 0,7% en peso. Después de 20 minutos, añadir al mismo tiempo una solución al 70% de hidroperóxido de t-butilo en agua desionizada (0,3 partes en peso por 10 partes en peso respectivamente) y una solución de ácido isoascórbico en agua desionizada (0,15 partes en peso por 10 partes en peso respectivamente), cada uno a una carga de 2,1% en peso por masa inicial de MMA. Comenzar a enfriar el reactor hasta aproximadamente 40°C. Durante el enfriamiento, y al llegar a 65°C, repetir la adición de las mismas soluciones de hidroperóxido de t-butilo y ácido isoascórbico en las mismas proporciones. Filtrar el látex de polímero en emulsión a través de un tamiz de malla 100 para obtener látex de 49% de sólidos. El polímero final tiene un peso molecular de 76.000 Mn y 160.000 Mw y una temperatura de transición vítrea de 87°C. El látex tiene un tamaño promedio de partículas en volumen de 100 nanómetros según se determina por el método de difracción de luz láser descrito en este documento.

Preparación de la masa madre**Comp MB (a)**

35 Utilizar como recipiente de reacción un matraz de fondo redondo de tres bocas de 1000 mililitros (ml) equipado con un agitador mecánico, un tapón de vidrio y un condensador con una entrada de nitrógeno. Cargar el recipiente con ácido dietil fosfonoacético (50 ml) seguido de la adición de agua (400 ml) e hidróxido de aluminio monohidratado (9,21 gramos). Calentar la solución resultante a reflujo y mantener a esa temperatura durante ocho horas para obtener una solución acuosa que tiene una concentración de 11,4% en peso de FR-478 basado en el peso de la solución acuosa. Eliminar el agua con un evaporador rotatorio para dejar un material sólido. Añadir 200 ml de acetona para ayudar a eliminar el agua y extraer el hidróxido de aluminio que no haya reaccionado. Aislar el sólido mediante filtración al vacío con un embudo Buchner y lavar con más agua y acetona (tres veces cada vez con 200 ml) para limpiar el producto sólido. Transferir el producto sólido a una botella de vidrio y colocar en un horno de vacío para que se seque durante la noche. El rendimiento del producto sólido es 46 gramos. El producto sólido es una sal carboxilato de aluminio de la presente invención que tiene la fórmula: $Al[OCO(CH_2)_1P(O)(OC_2H_5)_2]_3$.

45 Desmenuzar el producto sólido resultante usando un mortero y una mano para obtener un polvo fluido. El polvo resultante es Comp MB (a).

Comp MB (b)

50 Desmenuzar 20 gramos del polvo fluido de Comp MB (a) con un Spex 8510 Shatterbox. Moler la muestra de polvo y homogeneizar durante 20 minutos en un recipiente de carburo de tungsteno en presencia de un disco de carburo de tungsteno. El material resultante es Comp MB (b).

Comp MB (c)

55 Preparar una solución acuosa al 11,4% en peso de FR478 como se describe para MB (a) o disolver FR478 en agua para preparar una solución acuosa a una concentración de 11,4% en peso de FR478 basado en el peso de la solución acuosa. Disolver PMMA en acetona para formar una composición de polímero fluido que tiene una concentración de PMMA de 2,5% en peso basado en el peso de la composición de fluido total. Mezclar la solución acuosa de FR478 con la composición de polímero fluido y secar por pulverización la mezcla resultante introduciendo

5 ambas a través de las boquillas de un atomizador de boquilla de cuatro fluidos (FujiSaki Electric) que está equipado con un rociador Mobile Minor (GEA Process Engineering Inc.). Usar una presión de nitrógeno de 620 kPascales (620 kPa) (90 libras por pulgada cuadrada (psi)) en el atomizador de boquilla con un caudal total de 80 litros por minuto (l/min). Alimentar la solución acuosa de FR478 a un caudal de 4,5 mililitros por minuto (ml/min) y la composición de polímero fluido a un caudal de 8-10 ml/min en el atomizador de boquilla simultáneamente usando bombas peristálticas. Usar una temperatura de entrada de 110°C y una temperatura de salida de 54°C. Recoger en el ciclón de un secador el polvo secado por pulverización como MB (c), que tiene un tamaño medio de partículas en volumen de 10 micrómetros.

MB (1)

10 Preparar una solución acuosa al 11,4% en peso de FR478 y mezclar con un exceso de acetona de cuatro veces. Diluir el látex de PMMA hasta una concentración de sólidos del 10,0% en peso con agua para preparar una composición de polímero fluido. Mezclar la solución FR478 y la composición de polímero fluido y secar por pulverización la mezcla resultante de manera similar a Comp MB (c) salvo que se usa un caudal total de 110 l/min, caudal de solución de FR478 de 10 ml/min y caudal de composición de polímero fluido de 7,5 ml/min, temperatura de entrada de 130°C y temperatura de salida de 50°C. El polvo resultante tiene un tamaño medio de partículas en volumen de 4,9 micrómetros y forma partículas de látex aglomeradas recubiertas con FR478.

MB (2)

20 Preparar MB (2) de manera similar a MB (1) salvo que modificado de la siguiente manera: usar una solución acuosa de FR478 al 11,4% en peso, caudal total de 80 l/min, caudal de solución FR478 de 4,5 ml/min, caudal de composición de polímero fluido de 5 ml/min, temperatura de entrada de 120°C y temperatura de salida de 54°C. El polvo resultante tiene un tamaño medio de partículas en volumen de 8,0 micrómetros y forma partículas de látex aglomeradas recubiertas con FR478.

MB (3)

25 Preparar MB (3) de manera similar a MB (1) salvo que modificado de la siguiente manera: usar una solución acuosa de FR478 al 5% en peso preparada por dilución de una solución al 11,4% en peso como se describió anteriormente, un caudal total de 110 l/min, un caudal de solución FR478 de 5 ml/min, un caudal de composición de polímero fluido de 5 ml/min, una temperatura de entrada de 110°C y una temperatura de salida de 55°C. El polvo resultante tiene un tamaño medio de partículas en volumen de 6,5 micrómetros y forma partículas de látex aglomeradas recubiertas con FR478.

MB (4)

30 Preparar 150 gramos de una solución acuosa de retardante de llama que es una solución al 5% en peso de FR478 en agua. Para la composición de polímero fluido, usar 150 gramos de látex de PMMA que se haya diluido con agua hasta el 20% en peso de sólidos. Añadir lentamente la solución acuosa de retardante de llama en la composición de polímero fluido mientras se agita la composición de polímero fluido usando un mezclador superior a 1200 revoluciones por minuto. Las partículas de látex flocculan en aglomerados. Secar en bandeja la mezcla resultante a aproximadamente 25°C. Moler la composición polimérica resultante usando un procesador de alimentos para formar un polvo que fluye libremente. Secar adicionalmente el polvo que fluye libremente en un vacío a aproximadamente 25°C para eliminar la humedad residual. El polvo resultante comprende partículas de polímero recubiertas con FR478.

MB (5)

40 Preparar 165 gramos de una solución acuosa de retardante de llama que consiste en 5% en peso de FR478 en agua. Para la composición de polímero fluido, usar 153,8 gramos del látex de PMMA que se ha diluido con agua hasta el 20% en peso de sólidos. Añadir lentamente la solución acuosa de retardante de llama en la composición de polímero fluido mientras se mezcla con un mezclador superior a 1800 revoluciones por minuto. La mezcla polimérica resultante comprende partículas de látex aglomeradas para tener un tamaño medio de partículas en volumen de 3,9 micrómetros. Secar por pulverización la mezcla resultante usando un atomizador de boquilla de dos fluidos equipado con un secador de pulverización Mobile Minor (GEA Process Engineering Inc.). Usar una presión de nitrógeno de 103 kPa (15 psi) y un caudal de 6 kilogramos por hora. Alimentar la mezcla de polímero en la boquilla a una velocidad de 20 ml/min usando una bomba peristáltica. La temperatura de entrada es de 140°C y la temperatura de salida es de 55°C. El polvo secado por pulverización resultante se recoge mediante el ciclón del secador y tiene un tamaño medio de partículas en volumen de 7,8 micrómetros. El polvo resultante comprende partículas de polímero recubiertas con FR478.

Formulación

55 Formular la mezcla madre (composición polimérica) como se identifica en la Tabla 2 con MMA-co-EA como un polímero de matriz para formar una composición de polímero de matriz. La concentración de composición polimérica en la composición polimérica de la matriz se indica en la Tabla 2. Preparar 50 gramos de composición polimérica de

matriz y moldear la composición polimérica de matriz en placas a 180°C y una fuerza de 66,7 kiloNewtons durante diez minutos.

- 5 Para los Ejemplos Comparativos A-C y los Ejemplos 1-5, formular usando un mezclador extensional de pequeña escala por lotes de Randcastle Extrusion System, Inc. El mezclador tiene un elemento de mezclado rotativo, tal como el descrito en la patente de Estados Unidos 6962431 que es impulsado por un motor dentro de una cavidad cilíndrica. El diámetro del rotor es de 25 milímetros con una relación de longitud a diámetro (L/D) igual a cuatro. Los espacios libres entre el rotor y las paredes de la cavidad son de un milímetro. La cavidad está equipada con una compuerta de matriz para permitir la recuperación de la muestra. Calentar la cavidad de mezclado a 180°C. Preparar 10 gramos de mezcla seca de la matriz de polímero y la composición de polímero (mezcla madre). Añadir la mezcla 10 seca al puerto de alimentación del mezclador y empujar en el mezclador con una resma de alimentación durante aproximadamente un minuto. Procesar la mezcla a 180°C durante 10 minutos a una velocidad del rotor de 60 10 revoluciones por minuto. Después de mezclar, detener el rotor y abrir las compuertas. Reiniciar el rotor para inducir la extrusión de un filamento fundido de cinco a seis centímetros cúbicos. Recoger el filamento y dejar enfriar a aproximadamente 23°C.
- 15 Para el Ejemplo 6, formular usando el mezclador Haake Rheocord™ 90/900 de baja cizalla. Calentar el recipiente a 180°C y añadir el polímero de matriz mientras se mezcla a bajas revoluciones por minuto. Una vez que el polímero de matriz se funde, añadir la composición del polímero (mezcla madre). Mezclar durante 10 minutos a 60 20 revoluciones por minuto. Enfriar la composición de polímero de matriz resultante con un flujo de gas nitrógeno mientras se mezcla para evitar la oxidación.
- 20 Moldear por compresión las composiciones de polímero de matriz a 200°C y 8,6 MegaPascales de presión durante dos minutos en una placa que tiene un espesor de 1,5 milímetros para formar una lámina de polímero. Cortar la placa en trozos que tengan un anchura de cuatro a seis milímetros y una longitud de 20 milímetros para usar en el proceso de formación de espuma.

Espumación

- 25 Espumar la composición de polímero de matriz cargando una pieza de la placa en un recipiente cilíndrico de alta presión de 50 ml, calentar el recipiente a 35°C y presurizar durante dos horas con dióxido de carbono a una presión de 30 MPa. Despresurizar el recipiente a razón de aproximadamente dos GigaPascales por segundo. La composición polimérica de matriz se expande en una espuma polimérica.

- 30 Las características de las espumas de los Ejemplos Comparativos A-C y los Ejemplos 1-6 están en la Tabla 2 y una interpretación de los resultados sigue a la Tabla 2. "FR" se refiere a "retardante de llama". "MB" se refiere a "mezcla madre "

Tabla 2

Muestra	Mezcla madre	% en peso de FR en la mezcla madre ^a	% en peso de MB en la composición de polímero de matriz	% en peso de FR en espuma ^b	Porosidad de espuma (%)	Tamaño promedio de célula (nm)
Ej. Comp A	MB Comp (a)	100	19,7	19,7	67	2000
Ej. Comp B	MB Comp (b)	100	19,7	19,7	66	6500
Ej. Comp C	MB Comp (c)	74	26,7	19,8	64	1150
Ej 1	MB (1)	19	34,6	6,6	68	340
Ej 2	MB (2)	51	38,7	19,7	84	370
Ej 3	MB (3)	27	24,4	6,6	68	400
Ej 4	MB (4)	21	31,3	6,6	68	390

Muestra	Mezcla madre	% en peso de FR en la mezcla madre ^a	% en peso de MB en la composición de polímero de matriz	% en peso de FR en espuma ^b	Porosidad de espuma (%)	Tamaño promedio de célula (nm)
Ej 5	MB (5)	20	32,9	6,6	68	330
Ej 6	MB (5)	20	32,9	6,6	66	300

^a porcentaje en peso de retardante de llama basado en el peso total de la composición de polímero (mezcla madre).
^b porcentaje en peso de retardante de llama basado en el peso total de espuma de polímero.

Efecto de la Mezcla Madre

5 Los Ejemplos Comparativos A, B y C ilustran, por ejemplo, la incapacidad de preparar nanoespuma a partir de un retardante de llama sólido tratando de formular el retardante de llama sólido directamente en un polímero de matriz, incluso después de moler el retardante de llama sólido para tratar de obtener tamaños partículas pequeños.

10 Los Ejemplos 1-6 revelan que el mismo retardante de llama sólido usado en los Ejemplos Comparativos A, B y C, y en ambas concentraciones mayor y menor de retardante de llama total en la espuma final, puede producir nanoespuma cuando se procesa de acuerdo con la presente invención. Se cree que la presente invención distribuye el retardante de llama sólido como partículas diminutas, partículas más pequeñas que la molienda pueden alcanzar, en la composición de polímero de matriz de modo que las partículas retardantes de llama sólidas no interfieren con la formación de nanoespuma de alta porosidad.

Efecto de la concentración de retardante de llama en la mezcla madre

15 Cada uno de los Ejemplos Comparativos (Ej. Comp A-C) tiene una concentración de retardante de llama del 74% en peso o superior en la mezcla madre que se formula con el polímero de matriz para formar la composición de polímero de matriz para la formación de espuma. Cada uno de esos Ejemplos Comparativos termina formando espuma con un tamaño de célula promedio mayor que un micrómetro.

20 Por el contrario, cada uno de los ejemplos usa el mismo retardante de llama pero a una concentración por debajo del 74% en peso en la mezcla madre. Aunque las espumas Ejemplo contienen un intervalo de concentraciones de retardante de llama finales en la espuma resultante que son mayores que y menores que las de los ejemplos comparativos, cada espuma Ejemplo tiene un tamaño de célula promedio por debajo de un micrómetro y realmente por debajo de 500 nanómetros. Por lo tanto, la concentración de retardante de llama en la mezcla madre debe ser inferior al 74% en peso para lograr la nanoespuma.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar nanoespuma que comprende las siguientes etapas:
 - 5 (a) proporcionar una solución acuosa de un retardante de llama completamente disuelto en un disolvente acuoso, donde el retardante de llama es un sólido a 23°C y una presión de 101 kilopascales cuando está en forma pura;
 - (b) proporcionar una composición de polímero fluido seleccionada de una solución de polímero al menos parcialmente disuelto en un disolvente miscible con agua o un látex de partículas de polímero en una fase acuosa continua;
 - 10 (c) mezclar la solución acuosa de retardante de llama con la composición de polímero fluido para formar una mezcla;
 - (d) eliminar el agua y, si está presente, el disolvente de la mezcla para producir una composición polimérica que tiene menos del 74 por ciento en peso de retardante de llama basado en el peso de la composición polimérica total;
 - 15 (e) formular la composición polimérica con un polímero de matriz para formar una composición de polímero de matriz; y
 - (f) espumar la composición de polímero de matriz en una nanoespuma que tiene un tamaño de célula promedio de menos de un micrómetro y una porosidad de al menos 60 por ciento, todo determinado como se proporciona en la descripción.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado adicionalmente por el retardante de llama en la etapa (a) que es un retardante de llama exento de halógenos.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, donde el retardante de llama exento de halógenos es tris (2-(dietoxifosforil)acetato) de aluminio.
4. El proceso de cualquier reivindicación anterior, donde la composición de polímero fluido de la etapa (b) es un látex de partículas de polímero en una fase acuosa continua.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 4, caracterizado adicionalmente por las partículas de polímero del látex en la etapa (b) que son miscibles con el polímero de matriz de la etapa (e).
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado adicionalmente por las partículas de polímero del látex y el polímero de matriz que están seleccionadas de polímeros de acrilato.
- 30 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, caracterizado adicionalmente por eliminar el agua y, si está presente, el disolvente en la etapa (d) en condiciones de presión y temperatura en las que el retardante de llama es un sólido y las partículas de polímero en el látex no se fusionan indistinguiblemente.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el agua y, si está presente, el disolvente se elimina de la mezcla en la etapa (d) para producir una composición polimérica que tiene 10 por ciento en peso o más pero menos de 74 por ciento en peso de retardante de llama basado en el peso total de la composición polimérica.
- 35 9. El proceso de cualquier reivindicación anterior, caracterizado adicionalmente por espumar la composición de polímero de matriz en la etapa (f) presurizando una mezcla de dióxido de carbono y la composición de polímero de matriz en condiciones de temperatura y presión para que el dióxido de carbono se disuelva en la matriz de polímero para formar una composición de polímero espumable y, a continuación despresurizar la composición de polímero espumable a una velocidad de al menos 100 megaPascales por segundo para hacer que la composición de polímero espumable se espume.
- 40