

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 488**

51 Int. Cl.:

B29C 44/34 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

B29K 105/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2012 PCT/US2012/055262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13048760**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2012 E 12769540 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2731775**

54 Título: **Procedimiento continuo para extruir espuma nanoporosa**

30 Prioridad:

29.09.2011 US 201161540772 P

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

18.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COSTEUX, STÉPHANE;
LANTZ, DENNIS R.;
BEAUDOIN, DANIEL A. y
BARGER, MARK A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 488 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

Procedimiento continuo para extruir espuma nanoporosa

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para extruir espuma polimérica que tiene un tamaño de celda transversal medio menor que un micrómetro, preferiblemente menos que 500 nanómetros.

Introducción

10 Aumentar la eficiencia energética es un objetivo siempre presente. Un gran uso de la energía es en crear y mantener entornos a una temperatura particularmente deseable por calentamiento y/o enfriamiento. El uso eficiente de la energía mientras se controla la temperatura requiere minimizar el transporte de energía térmica entre el área de temperatura controlada y el entorno que rodea esa área. Por lo tanto, se usan habitualmente materiales aislantes térmicos para aislar áreas de temperatura controlada de otras áreas que pueden estar a una temperatura diferente. Los materiales aislantes térmicamente son habituales en estructuras de edificios y electrodomésticos tales como frigoríficos y congeladores por ejemplo.

15 Se ha usado desde hace mucho tiempo espuma polimérica como material aislante térmico. Históricamente, la espuma polimérica aislante térmicamente típica comprende una pluralidad de celdas cerradas que tienen dimensiones de 100 micrómetros o mayores y requieren la presencia de un gas que tiene baja conductividad térmica en las celdas de espuma. Aunque estas espumas poliméricas sirven bien como materiales aislantes térmicamente, hay oportunidad de mejorar las propiedades aislantes térmicamente de la espuma polimérica sin recurrir a gases de baja conductividad térmica. Una característica de la espuma polimérica que controla la conductividad térmica a través de la espuma es el tamaño de las celdas. El comportamiento de las moléculas de gas en las celdas de la espuma puede contribuir a la conductividad térmica a través de la espuma polimérica si las moléculas de gas son libres de moverse dentro de las celdas y colisionar con las paredes de las celdas. El tamaño de las celdas tiene poca influencia sobre la contribución del gas de las celdas a la conductividad térmica a través de la espuma cuando el tamaño de las celdas está entre aproximadamente un micrómetro y aproximadamente un milímetro. El comportamiento de convección de un gas dentro de una celda de espuma tiende a aumentar la conductividad térmica a través de la espuma cuando el tamaño de la celda excede de aproximadamente un milímetro. La contribución del gas de la celda a la conductividad térmica a través de la espuma polimérica disminuye drásticamente cuando el tamaño de las celdas de la espuma se reduce por debajo de un micrómetro. Por ejemplo, la conductividad térmica debida al gas de las celdas se reduce casi a la mitad tras reducir un tamaño de celda de espuma de un micrómetro a 300 nanómetros (nm) y se reduce en casi 2/3 tras reducir el tamaño de celda de un micrómetro a por debajo de 100 nm. Por lo tanto, una espuma polimérica que tenga una estructura nanoporosa (esto es, que tenga un tamaño de celda medio que esté por debajo de un micrómetro), especialmente espuma polimérica que tenga un tamaño de celda medio de 300 nm o menos, y lo más preferiblemente 100 nm o menos, es deseable como aislamiento térmico. En particular, es deseable que la espuma polimérica tenga tales dimensiones de tamaño de celda medidos en una dirección de la espuma a través de la que se produzca la conductancia térmica (por ejemplo, la dimensión del espesor de un tablero de espuma). Para espuma extruida, por ejemplo, esta dimensión de tamaño de celda corresponde típicamente a una dimensión en una dirección transversal de la espuma, que es una dirección en un plano perpendicular a la dirección de extrusión de la espuma.

40 Es deseable además que la espuma polimérica aislante térmicamente tenga un alto volumen vacío. De manera general, la conductividad térmica es más alta a través de la red polimérica de una estructura de espuma polimérica que a través del gas de las celdas. Por lo tanto, maximizar la cantidad de espacio vacío debido a las celdas en la espuma dará como resultado generalmente una disminución en conductividad térmica a través de la espuma. Esto es particularmente cierto para una espuma polimérica que tenga una estructura nanoporosa. Una manera de caracterizar el volumen vacío es mediante la "porosidad", que es la relación de volumen vacío a volumen de espuma. Son deseables valores de porosidad de 0,50 o mayores para la espuma aislante térmicamente.

50 La preparación de espuma polimérica que tiene una estructura nanoporosa (esto es, "nanoespuma") de una manera comercialmente viable ha resultado ser un desafío, particularmente con un volumen vacío suficientemente alto para hacerla un material aislante térmicamente deseable. Los procedimientos actuales para preparar espuma polimérica aislante térmicamente son típicamente procedimientos de extrusión continuos. Los procedimientos de extrusión continuos son deseables porque pueden producir mayores cantidades de producto en menos tiempo que, por ejemplo, procedimientos discontinuos. Sin embargo, la tecnología requerida para preparar nanoespuma ha resultado ser un desafío para incorporarla en un procedimiento de extrusión continuo, debido al menos parcialmente a la cantidad y tipo de agente de soplado requerido para preparar nanoespuma. La nanoespuma se ha preparado típicamente en procedimientos discontinuos usando dióxido de carbono supercrítico (o un agente de soplado similar) a presiones extremadamente altas. Pocos han conseguido un procedimiento de extrusión continuo para producir nanoespuma.

La patente de Estados Unidos reexpedida (US Re) 37.932E describe un procedimiento para preparar espuma polimérica que tiene tamaños de celda que pueden estar por debajo de 0,1 micrómetros que incluye el uso de un extrusor para preparar una composición polimérica espumable y extruir después esa composición en un molde. El procedimiento de "extrusión" es realmente un procedimiento discontinuo, dado que el extrusor se usa solo para llenar un molde con espuma más que extruir un artículo de espuma continuo. Sería deseable tener un procedimiento verdaderamente continuo que extruya un artículo de espuma continuo. El documento US Re 37.932E describe un método para embeber un polímero sólido con dióxido de carbono y un método para mezclar fluido de dióxido de carbono supercrítico en un material polimérico fundido. El procedimiento en fusión implica disolver el dióxido de carbono en el polímero fundido para formar una disolución de fluido/polímero homogénea y uniforme, y después calentar la mezcla. El calentamiento reduce la solubilidad del dióxido de carbono e inicia la nucleación del agente de soplado de dióxido de carbono. Sin embargo, calentar para iniciar la nucleación es una etapa intensiva en energía que sería deseable evitar.

La patente de Estados Unidos 6.383.424 describe un procedimiento de extrusión para preparar membranas poliméricas y reivindica tales membranas que tienen una estructura microcelular de 0,5 a 15 micrómetros. El procedimiento de extrusión requiere mezclar dióxido de carbono con un fundido polimérico para conseguir una disolución casi completa del dióxido de carbono en el fundido. El procedimiento requiere después reducir la temperatura y aumentar la presión para empujar al polímero a través de un dispositivo conformador. El procedimiento requiere un medio (tal como una bomba) para aumentar la presión sobre un fundido polimérico después de mezclar el agente de soplado. La etapa de aumentar la presión añade complejidad al procedimiento, tanto por requerir un equipo adicional (por ejemplo, una bomba adicional) como por requerir un equipo de alta resistencia que pueda resistir las presiones del procedimiento (la referencia identifica que la presión está en el intervalo de hasta 150 MPa (1.500 bares)). Es deseable poder preparar nanoespuma sin requerir un aumento en presión después de mezclar el agente de soplado con un fundido polimérico. Es deseable además poder conseguir tamaños de celda por debajo de 0,45 micrómetros.

La patente de EE.UU. 5.866.053 describe un procedimiento para producir una corriente continua de polímeros supermicrocelulares. La patente de EE.UU. 5.866.053 explica que solo puede añadirse una cantidad soluble de agente de soplado de dióxido de carbono a un fundido polimérico, o se producirán indeseablemente vacíos en el fundido polimérico, dando como resultado cavidades huecas en el producto final. Es deseable, sin embargo, incorporar en una composición polimérica espumable más agente de soplado que sea soluble en el fundido polimérico a fin de disminuir la densidad de la espuma a la vez que se eviten vacíos indeseables en el fundido polimérico y cavidades en el producto final.

La patente de EE.UU. 7.838.108 describe conceptos teóricos para preparar nanoespuma que incluyen conceptualmente cómo preparar nanoespuma por métodos de extrusión. La patente de EE.UU. 7.838.108 describe la adición de hielo seco (dióxido de carbono sólido) a un fundido polimérico en combinación con gas dióxido de carbono a fin de conseguir una fase homogénea en una única zona en fase de disolución del extrusor. Combinar hielo seco con un fundido polimérico es un procedimiento que supone un desafío para hacer de manera segura, debido a la volatilidad del hielo seco y la tremenda diferencia de temperatura entre el hielo seco y el fundido polimérico. Adicionalmente, como con la patente de EE.UU. 5.866.053, añadir solo dióxido de carbono suficiente para conseguir una fase homogénea en una disolución de una única fase restringe la cantidad de dióxido de carbono que puede añadirse en el procedimiento al límite de solubilidad del fundido polimérico, lo que restringe cómo de baja es alcanzable una densidad y el recuento de celdas emergentes en la espuma resultante.

La solicitud de patente internacional WO 2011/112352 A1 describe un procedimiento de espumación por extrusión continuo para producir espumas poliméricas nanoporosas.

Aunque se conocen procedimientos para preparar nanoespuma usando un extrusor, sigue habiendo oportunidad de mejorar y potenciar la tecnología de producción de nanoespuma por extrusión continua. En particular, es deseable poder tener un procedimiento de extrusión realmente continuo que produzca un artículo de espuma continuo, a diferencia de un procedimiento que extruye composiciones espumables en un molde. Además, es deseable proporcionar un procedimiento que incluya mezclar en un fundido polimérico más agente de soplado que sea soluble en el fundido polimérico a fin de conseguir una espuma de baja densidad, pero hacerlo sin crear cavidades huecas indeseablemente grandes en el producto final. Es deseable además que el procedimiento esté exento de tener que mezclar hielo seco con un fundido polimérico o aumentar la temperatura de o la presión sobre el fundido polimérico después de introducir el agente de soplado y antes de extruir.

Breve compendio de la invención

La presente invención proporciona una solución al desafío de preparar nanoespuma en un procedimiento de extrusión realmente continuo que incorpora añadir a un fundido polimérico más agente de soplado que el que es soluble en un fundido polimérico, incorporando sin embargo ese agente de soplado en el polímero antes de la expansión sin crear cavidades huecas indeseables y sin tener que añadir hielo seco a un fundido polimérico o aumentar la temperatura de, o la presión sobre, el fundido polimérico después de introducir el agente de soplado y antes de extruir.

La presente invención surge de un descubrimiento de cómo añadir a un fundido polimérico un exceso de agente de soplado (más que el que es soluble en el fundido polimérico) en un extrusor y hacer después que el agente de soplado se disuelva en el polímero sin aumentar la presión, de tal manera que se permite la expansión hasta nanoespuma sin que resulten vacíos grandes en la nanoespuma.

5 La presente invención es un procedimiento de espumación por extrusión continuo según la reivindicación 1.

El procedimiento de la presente invención es útil para preparar una espuma polimérica que tiene celdas de tamaño nanométrico que puede ser adecuada para el uso como materiales aislantes térmicamente, medios para filtros y similares.

Breve descripción de los dibujos

10 La Figura 1 es una micrografía electrónica de barrido de la espuma del Ejemplo 4.

Descripción detallada de la invención

Los métodos de ensayo hacen referencia al método de ensayo más reciente respecto a 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 al número del método de ensayo. Se aplican en la presente memoria las siguientes abreviaturas e identificadores del método de ensayo: ASTM se refiere a American Society for Testing and Materials; EN se refiere a European Norm; 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, o como una alternativa”. Todos los intervalos incluyen los puntos extremos a menos que se indique lo contrario.

20 La espuma polimérica extruida tiene tres direcciones perpendiculares: una dirección de extrusión que es paralela a la dirección en que se extruyó la espuma durante la fabricación y dos direcciones transversales mutuamente perpendiculares que son ambas perpendiculares a la dirección de extrusión. La espuma polimérica extruida tiene un plano transversal que es perpendicular a la dirección de extrusión y que contiene las dos direcciones transversales.

25 Un artículo de espuma tiene tres direcciones mutuamente perpendiculares: longitud, espesor y anchura. La longitud corresponde a la dirección con la dimensión más larga. El espesor corresponde a la dirección con la dimensión más corta perpendicular al espesor. La anchura corresponde a la dirección mutuamente perpendicular a las direcciones del espesor y la anchura. Las direcciones de la longitud, el espesor y la anchura pueden ser todas iguales, dos pueden ser iguales y una diferente, o todas pueden ser diferentes en dimensión. Por ejemplo, un artículo de espuma cúbico tiene un espesor, anchura y longitud todos iguales (la dimensión más larga es igual a la dimensión más corta). De manera general, la dirección de la longitud corresponde a la dirección de extrusión de un artículo de espuma extruido, y las direcciones del espesor y la anchura corresponden a direcciones transversales de un artículo de espuma extruido.

35 La presente invención es un procedimiento de extrusión continuo para producir espuma polimérica. El procedimiento es “continuo”, lo que significa que el procedimiento es capaz de producir espuma polimérica en un flujo ininterrumpido durante tanto tiempo como se proporcionen los ingredientes al procedimiento. La composición polimérica en la presente invención continúa moviéndose a lo largo de la línea del procedimiento de extrusión en todo el procedimiento. Un procedimiento continuo está en contraste con procedimientos discontinuos y semicontinuos que producen artículos de espuma individuales en dimensiones establecidas introduciendo, por ejemplo, composiciones poliméricas espumables en un molde y expandiendo después la composición polimérica espumable en el molde.

40 El procedimiento es un procedimiento de “extrusión”, lo que significa que el procedimiento incluye impulsar o forzar los ingredientes a través de un extrusor. El extrusor es parte de una línea de espumación por extrusión que comprende un extrusor, una boquilla de extrusión y opcionalmente otros componentes entre el extrusor y la boquilla de extrusión, tales como mezcladores dinámicos, mezcladores estáticos, enfriadores, uno o más que uno extrusores adicionales, incluso extensiones huecas (por ejemplo, tubo o tubería huecos). La línea de extrusión de espuma es un sistema continuo a través del que un polímero y, para al menos una porción de la línea de extrusión, viaja un agente de soplado. Ejemplos no exhaustivos de líneas de espumación por extrusión adecuadas incluyen las siguientes, enumerando los componentes en orden:

50 a) Un extrusor, o extrusores múltiples en serie (tándem), con múltiples zonas de temperatura controlada y una boquilla de extrusión en el extremo del extrusor (o serie de extrusores);

b) Un extrusor, un mezclador dinámico, un enfriador que contiene opcionalmente mezcladores estáticos y/o elementos mezcladores dinámicos y/o elementos de flujo paralelo, una boquilla de extrusión; y

c) Un extrusor, un enfriador que contiene opcionalmente mezcladores estáticos y/o elementos mezcladores dinámicos y/o elementos de flujo paralelo, una boquilla de extrusión;

Los enfriadores adecuados incluyen secciones, tales como secciones del extrusor, que tienen un flujo refrigerante alrededor del exterior del extrusor, secciones huecas que tienen un fluido refrigerante circulando alrededor del exterior del extrusor y/o dentro de tubos situados dentro del extrusor. Los mezcladores estáticos adecuados incluyen cualquier elemento estacionario en el camino del flujo de un polímero que fuerza al polímero a redirigir su flujo. De manera general, los mezcladores estáticos tienen una forma de agujas o barras que se extienden en un camino de flujo, aletas que se extienden hacia, o enrolladas en espiral a lo largo de, las paredes de un camino de flujo para dirigir el flujo del polímero y plegar el polímero sobre sí mismo durante el flujo, placas con agujeros a través de los que el polímero es forzado a fluir. Los mezcladores dinámicos adecuados son elementos móviles que inducen la mezcla de un polímero que fluye a través o pasando por el mezclador. Un husillo rotatorio de un extrusor es una forma de mezclador dinámico. Elementos adicionales que inducen el cizallamiento o deformación extensional, tales como mezcladores de aguja, mezcladores caóticos, mezcladores de transferencia de cavidades, son ejemplos adicionales de mezcladores dinámicos, uno cualquiera o combinación de más que uno de los cuales es adecuado para el uso en la presente invención. Los elementos de flujo paralelo adecuados incluyen secciones huecas que separan el flujo de polímero entre múltiples canales y los recombinan más tarde en un único canal (por ejemplo, canales circulares múltiples o ranuras múltiples con secciones transversales rectangulares). Una boquilla de extrusión es una carcasa con una abertura u orificio a través del que el polímero fluye para salir de la línea de espumación por extrusión. La boquilla de extrusión puede tener una abertura de rendija, una abertura redonda o anular, aberturas de rendija múltiples, aberturas redondas o anulares múltiples, o cualquier combinación de aberturas de rendija y redondas o anulares a través de las que el polímero sale de la línea de espumación por extrusión.

El procedimiento de la presente invención incluye proporcionar un fundido polimérico en un extrusor de una línea de extrusión. El fundido polimérico puede consistir en un único tipo de polímero o comprender más que un tipo de polímero. Para evitar dudas, el significado de "polímero" incluye tanto homopolímero como copolímero, a menos que se indique otra cosa, y el significado de "copolímero" incluye tanto copolímeros de bloques como copolímeros aleatorios y alternantes, a menos que se indique otra cosa. Los polímeros en el fundido polimérico pueden ser amorfos, semicristalinos o una combinación de amorfos y semicristalinos. Deseablemente, el fundido polimérico comprende al menos un polímero seleccionado de un grupo que consiste en polímeros acrílicos y polímeros aromáticos de alqueniolo. El fundido polimérico puede comprender solo polímeros acrílicos o solo polímeros aromáticos de alqueniolo. Los polímeros acrílicos adecuados incluyen copolímeros de metacrilato de metilo con monómeros polares tales como uno o más seleccionados de un grupo que consiste en acrilatos de metilo, acrilatos de etilo, acrilatos de butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, ácido acrílico, acetato de vinilo. Los polímeros aromáticos de alqueniolo adecuados incluyen homopolímero de poliestireno y copolímeros estirénicos tales como copolímero de estireno-acrilonitrilo.

Un "fundido" polimérico se refiere a una composición polimérica que está por encima de la temperatura de ablandamiento de la composición polimérica. La composición polimérica consiste en todos los polímeros en el fundido polimérico. La composición polimérica puede comprender un único polímero o una combinación de más que un polímero. La composición polimérica tiene una temperatura de ablandamiento. La "temperatura de ablandamiento" de una composición polimérica se refiere a la temperatura de ablandamiento de solo los componentes poliméricos aparte de cualesquiera aditivos (por ejemplo, agentes de soplado u otros plastificantes). Los aditivos pueden actuar como plastificantes que reducen la temperatura de ablandamiento efectiva de la composición que comprende el plastificante. Tal efecto plastificante no se tiene en cuenta cuando se hace referencia a la temperatura de ablandamiento de una composición polimérica, que es una propiedad de la composición polimérica en solitario.

La temperatura de ablandamiento (T_s) para una composición polimérica que contiene solo polímeros semicristalinos es la temperatura de fusión (T_m) para la composición polimérica. La T_s para una composición polimérica que solo contiene uno o más que uno polímeros amorfos es la temperatura de transición vítrea (T_g) para la composición polimérica. Si una composición polimérica contiene una combinación de polímeros semicristalinos y polímeros amorfos, T_s es la T_s de la composición polimérica en fase continua. Si la fase polimérica semicristalina y la amorfa son co-continuas, entonces la T_s de la mezcla es la T_s más alta de las dos fases.

La temperatura de fusión (T_m) para un polímero semicristalino es la temperatura a medio camino a través de un cambio de fase de cristalino a fundido, determinada por calorimetría de barrido diferencial (DSC) tras calentar un polímero cristalizado a una velocidad de calentamiento específica. Se determina T_m para un polímero semicristalino según el procedimiento DSC en el método ASTM E794-06. Se determina T_m para una combinación de polímeros y para una composición polimérica llena también por DSC bajo las mismas condiciones de ensayo en el método ASTM E794-06. Se determina T_m usando una velocidad de calentamiento de 10 grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$) por minuto. Si la composición polimérica solo contiene polímeros miscibles y solo es evidente un cambio de fase de cristalino a fundido en su curva DSC, entonces T_m para la composición polimérica es la temperatura a medio camino a través del cambio de fase. Si son evidentes múltiples cambios de fase de cristalino a fundido en una curva DSC debido a la presencia de polímeros inmiscibles, entonces T_m para la composición polimérica es la T_m del polímero en fase continua. Si más que un polímero es continuo y no son miscibles, entonces la T_m para la composición polimérica es la T_m más alta de los polímeros en fase continua.

La temperatura de transición vítrea (Tg) para una composición polimérica es como se determina por DSC según el procedimiento en el método ASTM E1356-03 usando una velocidad de calentamiento de 10 grados Celsius (°C) por minuto. Se determina Tg para una combinación de polímeros (por ejemplo, una mezcla polimérica) y para una composición polimérica llena también por DSC en las mismas condiciones de ensayo en el método ASTM E1356-03.

5 Si la combinación de polímero o composición polimérica llena solo contiene polímeros miscibles y solo es evidente un cambio de fase de transición vítrea en la curva DSC, entonces Tg para la combinación polimérica o composición polimérica llena es la temperatura a medio camino a través del cambio de fase. Si son evidentes múltiples cambios de fase de transición vítrea en una curva DSC debido a la presencia de polímeros amorfos inmiscibles, entonces Tg para la combinación polimérica o composición polimérica llena es la Tg del polímero en fase continua. Si más que un polímero amorfo es continuo y no son miscibles, entonces la Tg para la composición polimérica o composición polimérica llena es la Tg más alta de los polímeros en fase continua.

10 El procedimiento de la presente invención incluye introducir dióxido de carbono en un fundido polimérico para formar una mezcla polímero/dióxido de carbono. El dióxido de carbono se añade en forma no sólida, lo que significa que el presente procedimiento está exento de añadir dióxido de carbono sólido (“hielo seco”) a la composición polimérica. El dióxido de carbono puede añadirse como un gas, líquido o, preferiblemente, como un fluido supercrítico.

15 El dióxido de carbono se añade al fundido polimérico a una “presión de adición inicial” y mientras el fundido polimérico está a una “temperatura de adición inicial”. El fundido polimérico está, por definición, en o por encima de la temperatura de ablandamiento (Ts) de la composición polimérica que comprende el fundido polimérico. Por lo tanto, la temperatura de adición inicial es igual a o más alta que la Ts de la composición polimérica en el fundido polimérico. Deseablemente, la temperatura de adición inicial es más alta que la Ts, preferiblemente 20 grados Celsius (°C) o más, más preferiblemente 40°C o más, más preferiblemente 60°C o más, y puede ser 80°C o más e incluso 100°C o más por encima de la Ts de la composición polimérica. De manera general, la temperatura de adición inicial es menos que 200°C por encima de la Ts de la composición polimérica. Son deseables temperaturas más altas para conseguir un fundido polimérico más fluido, lo que facilita la mezcla del dióxido de carbono en el fundido polimérico. Las temperaturas más altas tienden a reducir la solubilidad del dióxido de carbono en el fundido polimérico, pero facilitar la mezcla del dióxido de carbono con el fundido polimérico es más deseable en la presente invención. Deseablemente, la composición polimérica no se calienta por encima de la temperatura de adición inicial una vez que el dióxido de carbono se ha añadido a la composición polimérica.

20 La presión de adición inicial es suficientemente alta para proporcionar dióxido de carbono en un estado supercrítico al fundido polimérico. De manera general, la presión de adición inicial y la temperatura inicial exceden de la necesaria para alcanzar el punto crítico para el dióxido de carbono. Por regla general, la presión de adición inicial es 30 MegaPascuales (MPa) o más, preferiblemente 40 MPa o más, más preferiblemente 50 MPa o más, y puede ser 60 MPa o más. Al mismo tiempo, es típico que la presión de adición inicial sea 100 MPa o menos. La mezcla polímero/dióxido de carbono no experimenta una presión mayor que la presión de adición inicial durante el procedimiento de espumación por extrusión.

25 El dióxido de carbono se añade a la composición polimérica en múltiples ubicaciones de adición a lo largo de la línea de extrusión. El dióxido de carbono puede añadirse en múltiples ubicaciones de adición a lo largo del extrusor o en una o más que una ubicación de adición a lo largo del extrusor en combinación con una ubicación de adición justo antes de un mezclador dinámico después del extrusor, una ubicación de adición en un mezclador dinámico que sigue al extrusor o en combinación con ubicaciones de adición justo antes de y en un mezclador dinámico que sigue al extrusor. Estas son solo opciones ilustrativas para añadir dióxido de carbono a un fundido polimérico, y el alcance más amplio de la presente invención cubre todas estas opciones y más.

30 La primera ubicación de adición de dióxido de carbono debe estar a la presión de adición inicial. La presión en ubicaciones de adición después de la primera ubicación de adición (ubicaciones de adición posteriores) estará a una presión igual a, o, preferiblemente, más baja que la presión de adición inicial. La presión es deseablemente más baja en ubicaciones de adición posteriores para impedir el flujo de dióxido de carbono hacia atrás alejándose de la boquilla de la línea de espumación por extrusión. En ninguna ubicación a lo largo del procedimiento después de la primera ubicación de adición la presión sobre la mezcla polímero/dióxido de carbono excede de la presión de adición inicial.

35 La primera ubicación de adición de dióxido de carbono debe estar a la temperatura de adición inicial y la temperatura de la composición polimérica en relación a la temperatura de adición inicial es más baja en ubicaciones de adición posteriores para aumentar la solubilidad del dióxido de carbono en la composición polimérica. Está dentro del alcance más amplio de la presente invención que la composición polimérica esté a una temperatura por debajo de la Ts de la composición polimérica en una o más que unas ubicaciones de adición posteriores. Debido al efecto plastificante del dióxido de carbono sobre la composición polimérica, la composición polimérica puede estar realmente a una temperatura por debajo de su Ts en ubicaciones de adición posteriores y estar aun en un estado ablandado. Alternativamente, la composición polimérica puede permanecer por encima de su Ts en toda la adición de todo el dióxido de carbono.

40 Deseablemente, el dióxido de carbono se añade al fundido polimérico mientras se mezcla el fundido polimérico, a fin de asegurar una distribución rápida del dióxido de carbono en el fundido polimérico. Si el dióxido de carbono se

añade en múltiples ubicaciones de adición en una línea de espumación por extrusión, entonces es deseable que la mezcla ocurra en cada ubicación de adición, para que el dióxido de carbono se mezcle inmediatamente en la composición polimérica.

5 La cantidad total de dióxido de carbono que se añade a la composición polimérica (ya se añada todo a la composición polimérica como fundido polimérico o no) es deseablemente 15 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente 20% en peso o más, y puede ser 25% en peso o más, 30% en peso o más e incluso 35% en peso o más en relación al peso total de la composición polimérica. Son deseables concentraciones de dióxido de carbono más altas, a fin conseguir una espuma de menor densidad y un mayor número de sitios de nucleación. La concentración total de dióxido de carbono es deseablemente 60% en peso o menos en relación al peso total de la composición polimérica, para evitar malgastar el dióxido de carbono.

10 Una característica del procedimiento de la presente invención es que el dióxido de carbono está presente en la mezcla polímero/dióxido de carbono en una concentración más alta que el límite de solubilidad del dióxido de carbono en la composición polimérica en algún punto durante la adición del dióxido de carbono, opcionalmente durante toda la adición del dióxido de carbono. Como tal, la cantidad total de dióxido de carbono añadida a la composición polimérica excede el límite de solubilidad del dióxido de carbono de la composición polimérica a la temperatura de adición inicial y la presión inicial. La cantidad total de dióxido de carbono añadida puede exceder el límite de solubilidad en la composición polimérica a la presión y temperatura de la mezcla polímero/dióxido de carbono inmediatamente después de que se ha añadido todo el dióxido de carbono. Alternativamente, si la composición polimérica se enfría durante la adición del dióxido de carbono, también es posible que el límite de solubilidad del dióxido de carbono exceda la cantidad total de dióxido de carbono añadida en el tiempo en que se ha añadido todo el dióxido de carbono. Sin embargo, en tal caso, aun es cierto que en algún punto en el procedimiento la cantidad de dióxido de carbono añadida a la composición polimérica excede el límite de solubilidad del dióxido de carbono en la composición polimérica. Preferiblemente, después de cada adición de dióxido de carbono a la composición polimérica, la cantidad total de dióxido de carbono añadida a la composición polimérica excede la solubilidad del dióxido de carbono en la composición polimérica después de esa adición de dióxido de carbono.

25 Se determina el límite de solubilidad para el dióxido de carbono en una composición polimérica a una cierta temperatura y presión usando una balanza de suspensión magnética según el método gravimétrico descrito en Sato et al., *Journal of Supercritical Fluids*, 19 (2001) 187-198.

30 Añadiendo más dióxido de carbono a la composición polimérica del que es soluble en la composición polimérica, el procedimiento actual proporciona una adición rápida de una gran cantidad de dióxido de carbono a una composición polimérica de temperatura relativamente alta. Como resultado, la cantidad total de dióxido de carbono necesitada para conseguir una densidad baja diana puede añadirse rápidamente y mezclarse eficazmente en la composición polimérica. La solubilidad del dióxido de carbono en el polímero está relacionada inversamente con la temperatura de la composición polimérica y relacionada directamente con la presión. Aunque se opera a temperaturas de la composición polimérica relativamente altas, la solubilidad del dióxido de carbono disminuye, pero el polímero puede mezclarse más fácilmente con el dióxido de carbono que a temperaturas más bajas. Las presiones más bajas son también menos deseables desde una perspectiva de la solubilidad del dióxido de carbono, pero permiten un procedimiento más sencillo porque no se necesita un equipo de alta presión en la presente línea de procedimiento de espumación por extrusión. Por lo tanto, introducir dióxido de carbono hasta un punto que exceda el límite de solubilidad de la composición polimérica permite a la composición polimérica permanecer a una temperatura más alta (que facilita la mezcla del dióxido de carbono en la composición polimérica) y a una presión más baja (que permite el uso de componentes de la línea de espumación por extrusión a presión más baja y bombas a presión más baja), mientras que aún se introduce suficiente dióxido de carbono para expandir hasta una espuma polimérica de baja densidad.

45 Es deseable en el procedimiento de la presente invención mezclar el dióxido de carbono rápidamente y exhaustivamente con la composición polimérica mientras se añade el dióxido de carbono, a fin de obtener una mezcla polímero/dióxido de carbono tan homogénea como sea posible y tan rápidamente como sea posible. Esto es porque es deseable mezclar activamente la composición polimérica mientras se añade el dióxido de carbono a la composición polimérica.

50 Después de añadir todo el dióxido de carbono y mezclarlo exhaustivamente en la composición polimérica, la siguiente etapa en el procedimiento es enfriar la mezcla polímero/dióxido de carbono hasta una temperatura de disolución que está por debajo de la temperatura de adición inicial mientras se mantiene la presión alrededor de la mezcla polímero/dióxido de carbono entre la presión de adición inicial y una presión de disolución que es igual a o más baja que la presión de adición inicial. Deseablemente, la temperatura de disolución y la presión de disolución se seleccionan de tal modo que todo el dióxido de carbono añadido a la composición polimérica sea soluble en la composición polimérica a la temperatura de disolución y la presión de disolución. Después de enfriar la mezcla polímero/dióxido de carbono hasta la temperatura de disolución, es deseable mantener la mezcla polímero/dióxido de carbono a o cerca de la temperatura de disolución durante un periodo de tiempo para facilitar la disolución del dióxido de carbono en la composición polimérica. La etapa de enfriamiento, incluyendo el mantenimiento en o aproximadamente a la temperatura de disolución, puede llevar 10 minutos o más, preferiblemente 15 minutos o más,

aún más preferiblemente 20 minutos o más, a fin de maximizar cuánto dióxido de carbono se disuelve en la composición polimérica.

Es deseable que todo el dióxido de carbono añadido a la composición polimérica se disuelva en la composición polimérica durante o después de esta etapa de enfriamiento. Aún más, es deseable que la mezcla polímero/dióxido de carbono sea homogénea al final de la etapa de enfriamiento, a fin de facilitar la preparación de una espuma polimérica homogénea. Una mezcla polímero/dióxido de carbono homogénea es evidenciada por producirse una espuma polimérica que tiene una distribución de tamaños de celda transversales monomodal. En aras de determinar si la mezcla polímero/dióxido de carbono es homogénea, una "distribución de tamaños de celda transversales monomodal" significa que al menos el 90% del número de celdas en una muestra de 100 celdas de una porción criogénicamente seccionada transversalmente de la espuma tiene un tamaño de celda medido en el plano transversal de la espuma dentro de un factor de 10 unas de otras. La Figura 1 proporciona una ilustración de un ejemplo de espuma que tiene una distribución de tamaños de celda transversales monomodal. Se determina el tamaño de celda para una celda en el plano transversal de la espuma fracturando criogénicamente la espuma perpendicularmente a la dirección de extrusión de la espuma y examinando la sección transversal por microscopio. El tamaño de una celda en el plano transversal corresponde a la dimensión media del diámetro de celda más largo y más corto en el plano transversal. En aras de esta determinación, "diámetro" corresponde a una cuerda a través de la celda que contiene el centroide del área de sección transversal de la celda en el plano expuesto.

La temperatura de disolución está por debajo de la temperatura de adición inicial y deseablemente está por debajo de la T_s de la composición polimérica, preferiblemente 10°C o más, aún más preferiblemente 20°C o más, y puede ser 30°C o más, 40°C o más, 50°C o más, incluso 60°C o más por debajo de la T_s de la composición polimérica.

La presión inicial es igual a o menor que la presión de adición inicial, y es deseablemente 10 MPa o más, preferiblemente 20 MPa o más, más preferiblemente 30 MPa o más, y puede ser 30 MPa o más. Al mismo tiempo, la presión de disolución es típicamente 60 MPa o menos y preferiblemente 50 MPa o menos.

De manera general, el presente procedimiento está exento de una mezcla activa (es decir, dinámica) de la mezcla polímero/dióxido de carbono una vez que se ha añadido todo el dióxido de carbono. La mezcla activa tiende a generar calor, que compite con los esfuerzos para enfriar la mezcla polímero/dióxido de carbono. No obstante, mezclar la mezcla polímero/dióxido de carbono mientras se enfría puede aumentar la eficacia de enfriamiento facilitando una transferencia de calor a través de la mezcla, a condición de que la mezcla no sea demasiado agresiva. Mientras se enfría, la mezcla polímero/dióxido de carbono puede viajar a través de mezcladores pasivos (estáticos) que mezclan de manera relativamente suave la mezcla. Por ejemplo, la mezcla polímero/dióxido de carbono puede viajar a través de elementos mezcladores estáticos, tales como los que pliegan la mezcla sobre sí misma o los que dividen la mezcla en distintas corrientes de flujo y después recombinan las corrientes de flujo (por ejemplo, una placa con múltiples agujeros a través de los que fluye la mezcla polímero/dióxido de carbono). Alternativamente, la mezcla polímero/dióxido de carbono puede ser enfriada sin ninguna mezcla adicional. Aún como otra alternativa, la mezcla polímero/dióxido de carbono puede ser enfriada mientras viaja a través de un mezclador activo (dinámico) en la forma de un extrusor, tal como un segundo extrusor tándem al extrusor en el que el fundido polimérico viajó. Aún más, la mezcla polímero/dióxido de carbono puede ser enfriada mientras viaja a través de secciones de la línea de extrusión de espuma que comprenden cualquier combinación de mezcladores activos, estáticos y secciones exentas de mezcladores para al menos parte de la etapa de enfriamiento.

Después de enfriar la mezcla polímero/dióxido de carbono, la mezcla polímero/dióxido de carbono se extruye a través de una boquilla de extrusión. La mezcla polímero/dióxido de carbono se extruye a través de una boquilla en una región de expansión que tiene una presión de expansión que es más baja que la presión de disolución, de tal modo que la mezcla polímero/dióxido de carbono experimenta una caída de presión a una velocidad de al menos diez megaPascales por segundo. Es típico que la región de expansión sea el entorno fuera y alrededor de la línea de espumación por extrusión, particularmente la boquilla de extrusión. La presión de expansión está típicamente en o cerca de la presión atmosférica (101 kiloPascales), pero puede ser cualquier presión, a condición de que esté por debajo de la presión de disolución y pueda conseguirse la velocidad de caída de presión necesaria. Es deseable que la caída de presión entre la presión de disolución antes de la boquilla de extrusión y la presión de expansión fuera de la boquilla sea al menos 5 MPa, preferiblemente al menos 10 MPa, incluso más preferiblemente 20 MPa o más, aún más preferiblemente 25 MPa o más. Es deseable también que la caída de presión entre la presión de disolución antes de la boquilla de extrusión y la presión de expansión fuera de la boquilla ocurra en un segundo o menos, preferiblemente en 0,5 segundos o menos, más preferiblemente en 0,2 segundos o menos o aún más preferiblemente dentro de 0,1 segundos o menos. De manera general, no hay razón conocida para llevar a cabo la caída de presión durante un periodo de tiempo más largo que un cierto valor. La caída de presión se lleva a cabo típicamente tan rápidamente como sea posible. Es obvio para un experto en la técnica que la caída de presión debe ocurrir durante un periodo de tiempo finito, con lo que el periodo de tiempo para la caída de presión debe ser mayor que cero segundos. Por regla general, la caída de presión ocurre durante un milisegundo o más, al mismo tiempo ocurre dentro de cualquiera de los límites superiores para el tiempo ya indicados.

La boquilla de extrusión puede tener uno o más que un orificio a través del que la mezcla polímero/dióxido de carbono se extruye. Puede diseñarse una boquilla de orificios múltiples para producir artículos de espuma independientes múltiples, o hacer que los extrudados múltiples contacten unos con otros y se fusionen entre sí para

formar un único artículo de espuma que comprende múltiples “hebras” de espuma. El procedimiento puede incluir coextruir la mezcla polímero/dióxido de carbono con otros materiales que forman una capa o capas o incluso un revestimiento alrededor de la espuma que se forma a partir de la mezcla polímero/dióxido de carbono.

5 Tras extruir a través de la boquilla de extrusión, la mezcla polímero/dióxido de carbono se expande hasta una espuma polimérica continua. La espuma polimérica continua tiene un tamaño de celda medio en el plano transversal (esto es, “tamaño de celda transversal medio”) que es menor que un micrómetro, preferiblemente 500 nanómetros o menos, aún más preferiblemente 300 nanómetros o menos e incluso más preferiblemente 100 nanómetros o menos. Se determina el tamaño de celda transversal medio según el siguiente método: (a) criofractura (fractura después de
10 acondicionar a la temperatura de nitrógeno líquido) de una muestra de espuma polimérica perpendicular a su dirección de extrusión para exponer una sección transversal de una espuma polimérica a lo largo del plano transversal de la muestra de espuma; (b) examinar un área de diez micrómetros por diez micrómetros de la sección transversal por microscopía electrónica de barrido (SEM) y producir una imagen similar a la Figura 1, que muestra celdas discretas separadas por paredes de celdas; (c) medir el tamaño de celda de 20-50 celdas dentro de esa porción del área de sección transversal, donde el tamaño de celda corresponde a la media del diámetro de celda más largo y más corto (“diámetro” se refiere a una cuerda que contiene el centroide del espacio vacío de la celda en la superficie expuesta) para una celda; (d) repetir la etapa (c) en cuatro a diez porciones adicionales del mismo área de sección transversal de la espuma polimérica; (e) determinar la media de todos los diámetros medidos y usar eso como el tamaño de celda transversal medio para el artículo de espuma polimérica. Este procedimiento debe incluir medir el tamaño de varios cientos de celdas en la espuma polimérica.

20 Adicionalmente, o alternativamente, es deseable para unas propiedades de aislamiento térmico óptimas que celdas más grandes que un micrómetro en el plano transversal ocupen 20 por ciento o menos, preferiblemente 10 por ciento o menos y lo más preferiblemente 5 por ciento o menos del área total de una sección transversal de la espuma a lo largo del plano transversal de la espuma, mientras que el tamaño de celda transversal medio es 500 nm o menos. Se mide el tanto por ciento de celdas mayores que un micrómetro (esto es, microceldas) en el plano
25 transversal en relación al área de sección transversal de la espuma total en el plano transversal: (a) examinando una sección transversal de un artículo de espuma polimérica fracturada criogénicamente que contiene el plano transversal por microscopía electrónica de barrido (SEM); (b) examinando una porción representativa de la sección transversal a un aumento que hace visibles a varias microceldas si están presentes más que una en la porción representativa; (c) analizar la porción representativa con la ayuda del programa informático libre “ImageJ” disponible en el National Institutes of Health (véase, por ejemplo, <http://rsb.info.nih.gov/ij>) usando la función “Analizar” en el programa informático para ajustar primero la escala de una imagen de la sección transversal y dibujar después una línea a mano alzada alrededor de los bordes de una microcelda y seleccionar “Medir” y repetir para cada microcelda en la imagen; (d) sumar el área de todas las celdas cuyo área es mayor que 0,785 micrómetros cuadrados (esto es, que tienen un área mayor o igual a un círculo de un micrómetro de diámetro); (e) dividir la suma de las áreas por el
30 área de la imagen y multiplicar por 100 para obtener el porcentaje de microceldas en el área total de la sección transversal de la espuma.

La espuma polimérica puede tener un tamaño de celda anisotrópico. Por tanto, las celdas en la espuma polimérica pueden tener una relación de aspecto de tamaño de celda (o simplemente “relación de aspecto”) que es uno, menos que uno, o más que uno. Es particularmente deseable que la espuma tenga una relación de aspecto que sea más que uno, preferiblemente dos o más, incluso tres o más. Es generalmente el caso que la relación de aspecto es diez o más pequeña. Se determina la relación de aspecto dividiendo el tamaño de celda medio de la espuma en la
40 dirección de extrusión por el tamaño de celda transversal medio de la espuma. Se determina un tamaño de celda medio de la espuma en la dirección de extrusión de una manera similar al tamaño de celda transversal medio, excepto que se criofractura la espuma para exponer una sección transversal que contiene la dirección de extrusión y se usa como diámetro para cada celda un diámetro que está a lo largo de la dirección de extrusión de la espuma.

A diferencia de procedimientos de espuma discontinuos, un procedimiento de extrusión es particularmente muy adecuado para preparar espuma polimérica que tiene celdas que están alargadas en la dirección de extrusión, porque la velocidad de extrusión puede ser controlada (por ejemplo con impulsores para aumentar la translación de la espuma en la dirección de extrusión) para aumentar o disminuir la relación de aspecto de los tamaños de celda.
50 La espuma polimérica tiene deseablemente una densidad de 0,5 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) o menos, preferiblemente 0,2 g/cm^3 o menos, aún más preferiblemente 0,15 g/cm^3 o menos, incluso más preferiblemente 0,13 g/cm^3 o menos, y todavía más preferiblemente 0,10 g/cm^3 o menos, y lo más preferiblemente 0,06 g/cm^3 o menos. Se determina la densidad según el método ASTM D-1622-03.

La espuma polimérica continua tiene también una porosidad de 0,50 (o 50%) o más, preferiblemente 0,75 (o 75%) o más, aún más preferiblemente 0,85 (o 85%) o más. Se determina la porosidad de la espuma identificando primero la densidad (ρ) del material en la espuma (esto es, el polímero en combinación con cualesquiera aditivos) y la densidad del artículo de espuma (ρ_f). Después se determina la porosidad de la espuma (p) usando la siguiente ecuación:

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

La porosidad también puede presentarse como un tanto por ciento de porosidad determinado por la siguiente ecuación:
60

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

El procedimiento de la presente invención es útil para preparar nanoespuma polimérica continua que puede tener tamaños de celda isotrópicos o bien tamaños de celda anisotrópicos, a la vez de tener cualquier selección de propiedades de espuma descritas anteriormente, incluyendo tamaño de celda transversal medio y porosidad.

- 5 La nanoespuma polimérica puede tener una estructura de celdas abiertas (esto es, poseer un contenido de celdas abiertas de 30% o más) o bien una estructura de celdas cerradas (esto es, poseer un contenido de celdas abiertas de menos que 30% o menos). Se determina el contenido de celdas abiertas usando el método ASTM D6226-05.

10 La mezcla polímero/CO₂ puede contener aditivos, o puede estar exenta de aditivos. Por ejemplo, la mezcla polímero/dióxido de carbono puede contener aditivos de nucleación tales como partículas inorgánicas, partículas orgánicas, o una combinación de partículas orgánicas e inorgánicas. Sorprendentemente, el procedimiento de la presente invención es adecuado para preparar nanoespuma incluso cuando la mezcla polímero/dióxido de carbono está exenta de partículas inorgánicas, exenta de partículas orgánicas, o exenta de cualesquiera aditivos de nucleación. Otros aditivos que el fundido polimérico puede comprender o bien estar exento, individualmente o en cualquier combinación, incluyen plastificantes inorgánicos, plastificantes orgánicos, compatibilizadores del agente de soplado, agentes de atenuación de infrarrojos, retardantes de llama, antioxidantes, pigmentos y auxiliares de procesamiento de extrusión tales como lubricantes. Los aditivos pueden introducirse en cualquier punto durante el procedimiento o antes del procedimiento, pero se añaden típicamente antes de enfriar la mezcla polímero/dióxido de carbono hasta la temperatura de disolución.

20 El procedimiento puede incluir introducir en el fundido polimérico co-agentes de soplado además de dióxido de carbono. Los co-agentes de soplado pueden añadirse como una mezcla con el dióxido de carbono o como alimentaciones independientes además del dióxido de carbono. Los co-agentes de soplado adecuados incluyen argón, nitrógeno, fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos saturados e insaturados, así como hidrocarburos y agua. La concentración de co-agentes de soplado puede ser típicamente hasta 10% en peso del peso de la composición polimérica y, si están presentes, están generalmente en una concentración de 0,1% en peso o más del peso de la composición polimérica.

25 El procedimiento de la presente invención puede incluir además etapas de adición además de las descritas anteriormente. Por ejemplo, el procedimiento puede incluir formar la espuma polimérica en expansión (o incluso expandida) después de la extrusión a través de la boquilla a fin de definir la forma y dimensiones de la espuma mientras es extruida. El procedimiento también puede incluir una etapa de expansión secundaria en donde la espuma polimérica formada después de que el polímero/dióxido de carbono es extruido de la boquilla se somete a un tratamiento adicional para inducir una expansión adicional, típicamente ablandando el polímero en la espuma polimérica, dejando de este modo que se expanda a presión de gas en las celdas de la espuma polimérica. Los tratamientos adicionales incluyen, por ejemplo, exposición al calor, vapor y/o radiación. El procedimiento también puede comprender una etapa en donde la espuma extruida se corta en artículos tales como tableros, hebras o incluso gránulos. Un procedimiento de la presente invención puede incluir una cualquiera de estas etapas adicionales o cualquier combinación de estas etapas adicionales.

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

Ejemplos

30 Se prepara un fundido polimérico en un extrusor alimentando poli(metacrilato de metilo) (PMMA) a un extrusor de husillo simple equipado con un husillo de 2,54 centímetros a una velocidad de 1,1 kilogramos por hora. El PMMA es un copolímero aleatorio de metacrilato de metilo con 9% en peso (en base al peso de PMMA) de acrilato de etilo (disponible en el mercado como VS100 de Arkema). El PMMA tiene una temperatura de ablandamiento de 96°C. Se seca el PMMA antes de la alimentación al extrusor. Para el Ejemplo 4, se alimenta con el PMMA una carga de 2,5% en peso (en relación al peso de PMMA) de concentrado nucleador. El concentrado nucleador se obtiene componiendo nanopartículas de sílice (Aerosil 300 con polvo de PMMA molido en una relación de masa 1:9). La concentración de nucleador resultante en el Ejemplo 4 es 0,25% en peso en relación al PMMA.

45 La Tabla 1 proporciona valores y características específicos para los Ejemplos, aunque lo que sigue es una descripción general del procedimiento para los ejemplos. Se calienta el polímero en el extrusor para formar un fundido polimérico a una temperatura de adición inicial. Se introduce dióxido de carbono en el fundido polimérico a la temperatura de adición inicial y a una presión de adición inicial para formar una mezcla polímero/dióxido de carbono. Se mezcla la mezcla polímero/dióxido de carbono entre sí durante aproximadamente seis minutos dentro del extrusor.

50 Mientras está aún en el extrusor, se enfría la mezcla polímero/dióxido de carbono durante un periodo de 30 minutos hasta una temperatura de disolución a la vez que se alcanza una presión de disolución indicada en la Tabla 1. A la temperatura de disolución y la presión de disolución todo el dióxido de carbono es soluble en el PMMA para cada ejemplo.

5 Se extruye la mezcla polímero/dióxido de carbono a través de una boquilla de extrusión que comprende una zona con una caída de presión baja, una sección convergente y un canal paralelo estrecho (esto es, una cámara de descarga). La boquilla de extrusión tiene una abertura (salida) de boquilla rectangular que tiene las dimensiones de tres (3) milímetros por un (1) milímetro. Según avanza la mezcla polímero/dióxido de carbono a través de la sección convergente, experimenta una caída de presión de aproximadamente 30 MPa en aproximadamente 0,8 segundos. La extrusión ocurre a presión y temperatura ambientales (aproximadamente una presión de 101 kiloPascuales y 22°C).

Tras salir de la boquilla, la mezcla polímero/dióxido de carbono se expande hasta una espuma polimérica que tiene las propiedades descritas en la Tabla 1. La relación de aspecto del tamaño de celda para el Ejemplo 3 es 2,7.

10 Cada uno de los Ejemplos 1-4 ilustra ejemplos de la presente invención. El fundido polimérico en los Ejemplos 1-3 está exento de aditivos de nucleación (orgánicos e inorgánicos). La espuma polimérica que resulta de cada uno de los Ejemplos 1-4 son nanoespuma. El Ejemplo 4 ilustra un ejemplo de una nanoespuma altamente monodispersa que está esencialmente exenta de celdas más grandes que un micrómetro. La Figura 1 es una imagen de micrografía electrónica de barrido del Ejemplo 4 para ilustrar la uniformidad de la estructura celular de la espuma del Ejemplo 4.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Nucleador de dióxido de silicio (% en peso en relación al peso de PMMA)	0	0	0	0,25
Temperatura de adición inicial (°C)	172	174	174	171
Presión de adición inicial (MPa)	46	46	56	56
Dióxido de carbono total añadido (% en peso en relación al peso de PMMA)	30	30	25	25
Límite de solubilidad aproximado del dióxido de carbono en PMMA a la temperatura y presión de adición inicial (% en peso en relación al peso de PMMA)	13	13	15	15
Temperatura de disolución (°C)	41	40	39	38
Presión de disolución (MPa)	35	35	41	39
Límite de solubilidad aproximado del dióxido de carbono en PMMA a la temperatura y presión de disolución inicial (% en peso en relación al peso de PMMA)	32	32	33	33
Tamaño de celda transversal medio (nm)	360	310	410	390
Densidad de la espuma (g/cm ³)	0,32	0,34	0,36	0,36
Porosidad de la espuma, %	73,1	71,4	69,4	69,2
% de celdas de área > 1 micrómetro	3	10	4	<0,1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de espumación por extrusión continuo, que comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar un fundido polimérico en un extrusor de una línea de espumación por extrusión, comprendiendo el fundido polimérico una composición polimérica que tiene una temperatura de ablandamiento y que consiste en todos los polímeros en el fundido polimérico;

(b) introducir dióxido de carbono en el fundido polimérico dentro de la línea de espumación por extrusión a una presión de adición inicial mientras se mezclan el fundido polimérico y el dióxido de carbono entre sí y mientras el fundido polimérico está a una temperatura de adición inicial que está por encima de la temperatura de ablandamiento de la composición polimérica, para formar una mezcla polímero/dióxido de carbono en donde la cantidad total de dióxido de carbono añadida al fundido polimérico excede de la cantidad de dióxido de carbono que es soluble en la composición polimérica a la temperatura de adición inicial y la presión de adición inicial, y el dióxido de carbono se dispersa por toda la composición polimérica;

(c) enfriar la mezcla polímero/dióxido de carbono hasta una temperatura de disolución que está por debajo de la temperatura de adición inicial mientras se mantiene la presión alrededor de la mezcla polímero/dióxido de carbono entre la presión de adición inicial y una presión de disolución que es igual a o por debajo de la presión de adición inicial, en donde todo el dióxido de carbono en la mezcla polímero/dióxido de carbono es soluble en la composición polimérica a la temperatura de disolución y la presión de disolución; y

(d) extruir la mezcla polímero/dióxido de carbono a través de una boquilla de extrusión hasta una región de expansión que tiene una presión de expansión que es más baja que la presión de disolución, de tal modo que la mezcla polímero/dióxido de carbono experimenta una caída de presión de al menos cinco MegaPascales a una velocidad de al menos diez MegaPascales por segundo según sale de la boquilla de extrusión y se expande hasta una espuma polimérica que tiene un tamaño de celda transversal medio que es menor que un micrómetro;

en donde el procedimiento está exento de añadir dióxido de carbono sólido al polímero y en donde la mezcla polímero/dióxido de carbono no experimenta una presión mayor que la presión de adición inicial durante el procedimiento de espumación por extrusión,

y en donde el dióxido de carbono se añade a la composición polimérica en más que una ubicación dentro de la línea de espumación por extrusión, y en donde el dióxido de carbono se añade primero al fundido polimérico a una presión de adición inicial y las adiciones posteriores de dióxido de carbono a la composición polimérica ocurren a una presión a o por debajo de la presión de adición inicial y a o por encima de la presión de disolución,

y además en donde la temperatura de la composición polimérica en la primera ubicación de adición de dióxido de carbono está a la temperatura de adición inicial y por debajo de la temperatura de adición inicial durante las adiciones posteriores de dióxido de carbono.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la temperatura de la composición polimérica durante al menos una adición de dióxido de carbono está por debajo de la temperatura de ablandamiento de la composición polimérica.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde antes de la etapa (c) la cantidad de dióxido de carbono añadida a la composición polimérica inmediatamente después de cada adición de dióxido de carbono excede de la solubilidad del dióxido de carbono en la composición polimérica inmediatamente después de esa adición de dióxido de carbono.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde la composición polimérica comprende uno o más polímeros seleccionados de polímeros acrílicos y polímeros aromáticos de alqueno.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la temperatura de adición inicial está al menos 20°C por encima de la temperatura de ablandamiento de la composición polimérica.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la cantidad total de dióxido de carbono en la mezcla polímero/dióxido de carbono es al menos 20 por ciento en peso en base al peso total de la composición polimérica.

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la temperatura de disolución está al menos 20°C por debajo de la temperatura de ablandamiento de la composición polimérica.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la mezcla polímero/dióxido de carbono viaja a través de elementos mezcladores estáticos durante al menos una parte de la etapa (c).

9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la mezcla polímero/dióxido de carbono es homogénea al final de la etapa (c), como evidencia la formación de una espuma polimérica que tiene una distribución de tamaños de celda transversales monomodal.

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el polímero se expande hasta una espuma polimérica que tiene un tamaño de celda transversal medio que es 500 nanómetros o menos.

5 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende además una etapa de expansión secundaria después de la etapa (d), tiempo durante el cual la espuma polimérica de la etapa (d) es expuesta a calor, vapor y/o radiación para ablandar el polímero de la espuma, permitiendo de este modo que se expanda adicionalmente bajo presión de gas en las celdas de la espuma polimérica.

FIG. 1

