

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 323**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 43/02 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

C08F 230/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2013 PCT/CN2013/090689**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15096127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2013 E 13900089 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3087128**

54 Título: **Copolímeros retardantes de llama de monómeros de fosfato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo o fosfonato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo y espumas de polímero basadas hechas de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2020

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:
**QI, YUDONG;
LI, YAN;
BUNKER, SHANA P.;
COSTEUX, STEPHANE y
MORGAN, TED A.**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 759 323 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

Copolímeros retardantes de llama de monómeros de fosfato de dialquilo (met)acrililoiloxialquilo o fosfonato de dialquilo (met)acrililoiloxialquilo y espumas de polímero basadas hechas de los mismos

5 Esta invención se realiza con el apoyo del Gobierno de EE.UU. bajo el contrato DE-EE0003916 concedido por el "Department of Energy". El Gobierno de EE.UU. tiene ciertos derechos en esta invención.

Esta invención se refiere a copolímeros que contienen fósforo y a espumas que contienen esos copolímeros.

10 Las planchas de espuma de polímero extruido se han usado durante décadas como aislantes de edificios. Las planchas de poliestireno son las más ampliamente utilizadas, debido a que son económicas, ligeras en peso, excelentes aislantes térmicos y tienen propiedades físicas útiles. Otros tipos de aislamiento por plancha de espuma incluyen planchas de poliuretano rígido y de isocianurato.

Las planchas de espuma polimérica están hechas de materiales orgánicos. Con algunas excepciones tales como los tipos fenólicos, los polímeros orgánicos en estas planchas de espuma son inflamables. Para cumplir con los códigos de construcción, normalmente es necesario añadir un retardante de llama cuando se producen las planchas de espuma.

15 Se ha sugerido un amplio rango de compuestos que contienen fósforo para su uso como retardantes de llama para los polímeros orgánicos. Los compuestos que contienen fósforo con frecuencia provocan la formación de residuo carbonoso cuando se quema el polímero. El residuo carbonoso forma una barrera física entre la parte no quemada del polímero y el frente de la llama. La barrera reduce que el flujo del combustible (el propio polímero o sus productos de descomposición térmica) alcance la llama y la combustión.

20 Hay varios problemas con los retardantes de llama basados en fósforo conocidos. El principal problema es las grandes cantidades necesarias para ser eficaz. Esto no es solamente caro; incorporar grandes cantidades de compuestos de fósforo conduce a cambios profundos en las propiedades físicas del polímero. Los compuestos de fósforo de bajo peso molecular, por ejemplo, producen con frecuencia un gran efecto plastificante. Los compuestos de fósforo sólidos pueden reforzar el polímero de maneras indeseables.

25 Otro problema con los retardantes de llama que contienen fósforo convencionales es que se pueden lixiviar del polímero durante el procesamiento del polímero o durante su uso, especialmente si son pesos moleculares por debajo de aproximadamente 1.000. La pérdida del retardante de llama, por su puesto, reducirá la realización de fuego del polímero. Además, el retardante de llama perdido en algunos casos puede plantear problemas ambientales.

30 Un tercer problema con el uso de grandes cantidades de compuestos de fósforo es que pueden afectar a la manera en la que se procesa el polímero, es decir, como actúa cuando se fabrica en una parte o cuerpo adecuado para una aplicación específica. Al cambiar las características físicas, térmicas y reológicas del polímero, los compuestos de fósforo con frecuencia afectan en gran medida a cómo de bien o fácilmente se puede formar el polímero en artículos útiles.

35 Los procesos de espumado de polímero son especialmente sensibles a los cambios de formulación. Los procesos de espumado dependen de una mezcla compleja de factores que incluyen (entre otros) el grado al que el agente de soplado es soluble en el polímero; la reología del fundido de la mezcla de polímero/agente de soplado, la presencia o ausencia de materiales que actúan como tensioactivos o antiespumantes, la presencia o ausencia de agentes nucleantes celulares. Los aditivos que se deben añadir en cantidades significativas, tales como retardantes de llama
40 que contienen fósforo, causan problemas muy significativos en el proceso de espumado. La estructura celular con frecuencia está afectada de maneras muy adversas. Esto puede conducir, por ejemplo, a estructura celular excesivamente grande o no uniforme, altas densidades de espuma o incluso colapso de la espuma, y otros problemas. Al afectar a la reología del fundido del sistema, la presencia del compuesto de fósforo puede requerir que el sistema funcione dentro de ventanas de funcionamiento muy ajustadas que son difíciles de mantener en una
45 operación de espumado a gran escala. El retardante de llama también puede afectar a la conductividad térmica de la espuma.

Recientemente, se ha desarrollado un interés en la producción de las denominadas "nanoespumas" en las que el tamaño celular promedio está en el intervalo de 20 a 800 nm y preferiblemente 50 a 300 nm. En principio, la transferencia de calor a través de la espuma por las moléculas de gas en las células se puede reducir muy
50 significativamente si el tamaño celular se reduce a aproximadamente al paso libre medio de las moléculas de gas o menos. (La conductividad térmica de la espuma en general también estará relacionada con los factores adicionales tales como la densidad de espuma, la conductividad térmica global de la fase de polímero, la presencia o ausencia de absorbentes de la radiación infrarroja, y similares). Algunos intentos de producir nanoespumas se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2011/066060, WO 2011/112352 y WO 2013/048761. Estos documentos ilustran la
55 producción con éxito de nanoespumas, pero no en presencia de retardantes de llama u otros compuestos de fósforo y, por lo tanto, no hablan del efecto de los retardantes de llama en general o los compuestos de fósforo en particular sobre el proceso de espumado. Las cantidades muy altas de la nucleación celular requerida para producir estas

nanoespumas las hace muy sensibles a la presencia de aditivos, y en gran medida restringe los tipos de materiales que se pueden incorporar en el proceso de espumado.

Se ha sugerido incorporar fósforo en el propio polímero (en lugar de como un aditivo) por copolimerización de diversos monómeros que contienen fósforo. Una serie de polímeros de este tipo es descrito por John R. Ebdon et al. en, por ejemplo, *Polymer Degradation and Stability* 69 (2000) 267-277, *Polymer Degradation and Stability* 70 (2000) 425-436, *Polymer International* 40 (2000) 1.164-1.168 y *Polymer Degradation and Stability* 77 (2002) 227-233. Estos artículos describen copolímeros de estireno o metacrilato de metilo con una serie de compuestos de fosfato sustituidos con vinilo o (met)acriloloxialquilo. Entre estos es un copolímero aleatorio de metacrilato de metilo y fosfato de dietil metacriloloxietilo (DEMEP, del inglés "Diethyl Methacryloyloxyethyl Phosphate"). Como placa celular, este copolímero presentó un índice de oxígeno limitante mayor y más formación de residuo carbonoso que el poli(metil metacrilato) solo. No se describe intento de formar espumas a partir de estos copolímeros.

Esta invención es en un aspecto un cuerpo de espuma de polímero que comprende una matriz polimérica que contiene células rellenas de gas, teniendo el cuerpo de espuma una porosidad de al menos 50% y un tamaño celular promedio en número de 50 a 1.000 nm, en donde la matriz polimérica comprende:

15 A) un copolímero aleatorio termoplástico que contiene fósforo de al menos un fosf(on)ato de dialquil (met)acriloloxialquilo y uno o más comonómeros, estando el polímero que contiene fósforo caracterizado por tener una temperatura de transición vítrea de 70 a 150°C, un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000 g/ml y 3 a 8% en peso de fósforo aportado por el fosf(on)ato de dialquil(met)acriloloxialquilo; y

20 B) al menos un poli(metil metacrilato) termoplástico o un copolímero que no contiene fósforo termoplástico de metacrilato de metilo en el que el(los) comonómero(s) cada uno tienen un parámetro de solubilidad menor que 20 (megaPascales)^{0,5} y la composición química del copolímero que no contiene fósforo es de modo que dos veces la fracción de masa del oxígeno más la fracción de masa de cada uno de nitrógeno, flúor y silicona en los monómeros tomados en conjunto es mayor que 0,2, en donde el poli(metil metacrilato) termoplástico o el copolímero que no contiene fósforo termoplástico de metacrilato de metilo tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 70°C,

25 y en donde la matriz polimérica contiene una cantidad del copolímero aleatorio termoplástico que contiene fósforo para proporcionar la matriz polimérica con 2,5 a 5% en peso de fósforo aportado por el fosf(on)ato de dialquil(met)acriloloxialquilo.

El cuerpo de espuma de polímero de la invención puede ser monolítico. El cuerpo de espuma de polímero tiene un tamaño celular promedio en número de 50 a 1.000 nanómetros y una porosidad de al menos 50%.

30 La invención también es un proceso para la formación del cuerpo de espuma de polímero, que comprende:

A) formar una mezcla presurizada de 1) al menos un agente de soplado en un estado líquido o supercrítico, en donde el agente de soplado es al menos 50 por ciento en mol de dióxido de carbono, 2) un copolímero aleatorio termoplástico que contiene fósforo de al menos un fosf(on)ato de dialquil(met)acriloloxialquilo y uno o más comonómeros, estando el copolímero que contiene fósforo caracterizado por tener una temperatura de transición vítrea de 70 a 150°C, un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000 g/mol y 3 a 8% en peso de fósforo aportado por el fosf(on)ato de dialquil(met)acriloloxialquilo; y 3) al menos un poli(metil metacrilato) termoplástico o un copolímero que no contiene fósforo termoplástico de metacrilato de metilo en el que el(los) comonómero(s) cada uno tienen un parámetro de solubilidad menor que 20 (megaPascales)^{0,5} y la composición química del copolímero que no contiene fósforo es de modo que dos veces la fracción de masa de oxígeno más la fracción de masa de cada uno de nitrógeno, flúor y silicona en los monómeros tomados en conjunto es mayor que 0,2, en donde el poli(metil metacrilato) termoplástico o el copolímero que no contiene fósforo termoplástico de metacrilato de metilo tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 70°C, de modo que la matriz polimérica del cuerpo de espuma de polímero contiene una cantidad del copolímero aleatorio termoplástico que contiene fósforo para proporcionar la matriz polimérica con 2,5 a 5% en peso de fósforo aportado por el fosf(on)ato de dialquil(met)acriloloxialquilo;

45 B) despresurizar la mezcla por lo cual el agente de soplado se volatiliza, y la mezcla se expande y se enfría para formar el cuerpo de espuma de polímero.

Las realizaciones preferidas de la invención se exponen en las realizaciones dependientes.

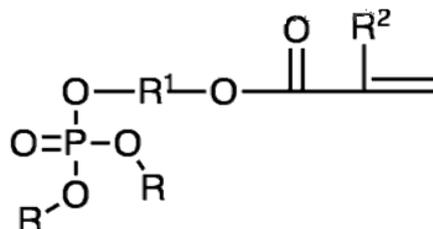
Tal como se usa en la presente memoria, la denominación (met)acriloloxialquilo significa o bien metacriloloxialquilo o acriloloxialquilo. Igualmente, la denominación (met)acrilato significa o bien metacrilato o acrilato. La denominación fosf(on)ato de (met)acriloloxialquilo significa cualquiera de (1) un fosfato de acriloloxialquilo, (2) un fosfato de metacriloloxialquilo, (3) un fosfonato de acriloloxialquilo y (4) un fosfonato de metacriloloxialquilo. La denominación fosfato de (met)acriloloxialquilo significa (1) fosfato de acriloloxialquilo, (2) fosfato de metacriloloxialquilo. La denominación fosfonato de (met)acriloloxialquilo significa (1) fosfonato de acriloloxialquilo, (2) fosfonato de metacriloloxialquilo.

55 Los copolímeros que contienen fósforo de la invención son fácilmente procesables en cuerpos de espuma usando métodos de espumado por fusión. Se pueden mezclar con uno u otros más polímeros tales como polímeros y

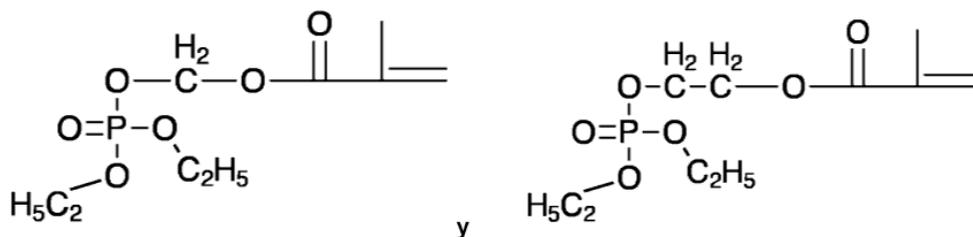
copolímeros de metacrilato de metilo. Los cuerpos de espuma generalmente tienen índices de oxígeno limitantes de al menos 22.

Muy sorprendentemente, los copolímeros de la invención se pueden procesar en espumas de polímero que tienen tamaños celulares muy pequeños (menos de 1.000 nm), especialmente cuando se combinan con otro polímero tal como se describe más completamente más adelante.

El fosfato de dialquil (met)acriloiloxialquilo generalmente se puede representar por la estructura:

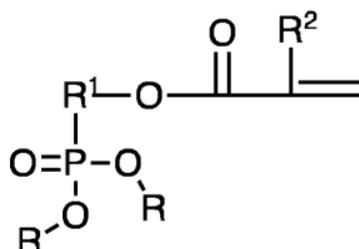


en donde cada R es independientemente alquilo de cadena lineal o ramificado C₁-C₆, R¹ es alquileo lineal o ramificado C₁-C₆ y R² es hidrógeno o metilo. R² es preferiblemente metilo. Cada R es preferiblemente metilo o etilo. R¹ es preferiblemente metileno (-CH₂-) o etileno (-CH₂-CH₂-). En realizaciones preferidas el fosfato de dialquil (met)acriloiloxialquilo es un fosfato de dietil metacriloiloxialquilo o fosfato de dietil acriloiloxialquilo en el que el grupo alquilo contiene 1 a 6, preferiblemente 1 a 2 átomos de carbono. Especialmente preferido son fosfato de dietil metacriloiloximetilo (DEMMP, del inglés "Diethyl MethacryloyloxyMethyl Phosphate") y fosfato de dietil metacriloiloxietilo (DEMEP), los cuales tienen las estructuras:

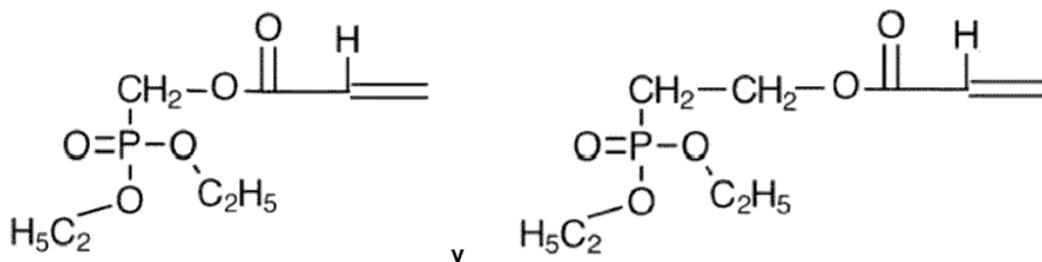


respectivamente.

El fosfonato de dialquil (met)acriloiloxialquilo generalmente se puede representar por la estructura:



en donde R, R¹ y R² son como antes. Ejemplos de tal fosfonato incluyen fosfonato de dietilacriloiloximetilo (DEAMPn, del inglés "DiethylAcryloyloxyMethyl Phosphonate") y fosfonato de dietil acriloiloxietilo (DEAEPn, del inglés "DiethylAcryloyloxyEthyl Phosphonate"), los cuales tienen las estructuras:



respectivamente.

Los fosfatos de dialquil (met)acrililoiloxialquilo se pueden sintetizar del correspondiente met(acrilato) de hidroxialquilo y clorofosfato de dialquilo. Los fosfonatos de dialquil (met)acrililoiloxialquilo se pueden sintetizar del correspondiente cloruro de (met)acrililo y el correspondiente fosfonato de dialquil hidroxialquilo. Los métodos sintéticos están descritos, por ejemplo, por Ebdon et al., *Polymer Degradation and Stability* 69 (2000) 267-277.

Los copolímeros aleatorios que contienen fósforo de la invención se producen por polimerización de una mezcla de al menos un fosf(on)ato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo con uno o más comonómeros.

Los monómeros y sus proporciones se seleccionan de tal manera que el copolímero que contiene fósforo contiene 3 a 8% en peso de fósforo y tiene una temperatura de transición vítrea de 70 a 150°C.

10 Un comonómero preferido es un (met)acrilato de alquilo. El (met)acrilato de alquilo preferiblemente es un metacrilato de alquilo y más preferiblemente es metacrilato de metilo. El (met)acrilato de alquilo puede constituir el 20 a 85 por ciento en peso de los monómeros, preferiblemente el 35 a 75 por ciento en peso y aún más preferiblemente el 50 a 65 por ciento en peso. Correspondientemente, el copolímero que contiene fósforo puede contener 20 a 85, 35 a 75 o 50 a 65 por ciento en peso de unidades de repetición formadas por polimerización del (met)acrilato de alquilo.

15 El fosf(on)ato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo preferiblemente constituye el 15 a 80, más preferiblemente el 25 a 65 o incluso el 35 a 50 por ciento en peso de los monómeros. Correspondientemente, el copolímero que contiene fósforo puede contener el 15 a 80, 25 a 65 o 35 a 35 por ciento en peso de unidades de repetición formadas por polimerización del fosf(on)ato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo.

20 Otros comonómeros, si están presentes, preferiblemente constituyen hasta el 30, más preferiblemente hasta el 10 y aún más preferiblemente hasta el 5 por ciento en peso de los monómeros. Tales otros comonómeros pueden ser cualquiera que copolimeriza aleatoriamente con el (met)acrilato de alquilo (si está presente) y el fosf(on)ato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo, siempre que el copolímero resultante tenga una cantidad de fósforo y temperatura de transición vítrea como la expuesta en la presente memoria. Ejemplos de comonómeros adecuados incluyen estireno, α -metilestireno, 2- o 4-metilestireno, dimetil estireno, 2- o 4-etilestireno, dietilestireno, 2- o 4-isopropilestireno, 2- o 4-cloroestireno, dicloroestireno, tricloroestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilonitrilo; anhídrido maleico y anhídrido itacónico.

25 La temperatura de transición vítrea del copolímero que contiene fósforo es de 70 a 150°C, preferiblemente 80 a 125°C. Para los propósitos de esta invención, las temperaturas de transición vítrea se miden por calorimetría dinámica de barrido y se presentan como la media altura del pico endotérmico.

30 El copolímero que contiene fósforo tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000, preferiblemente al menos 100.000 g/mol. El copolímero que contiene fósforo en algunas realizaciones tiene un peso molecular promedio en peso de hasta 500.000, hasta 300.000, hasta 200.000. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares para los propósitos de esta invención se miden por cromatografía de permeación en gel en relación con patrones de poliestireno.

35 El copolímero que contiene fósforo contiene 3 a 8% en peso de fósforo aportado por el fosf(on)ato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo. Generalmente, todos los fósforos en el copolímero que contiene fósforo estarán aportados por el(los) monómero(s) de fosf(on)ato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo, es decir, no hay otros comonómeros que contengan fósforo.

40 El copolímero que contiene fósforo se forma por polimerización de una mezcla de uno o más fosf(on)ato de dialquil (met)acrililoiloxialquilo y comonómero(s) y polimerización de la mezcla de modo que cada uno de los monómeros llegan a estar incorporados en el copolímero resultante. Un copolímero formado por la polimerización de tal mezcla de monómero para los propósitos de esta invención se considera "aleatorio" incluso si la distribución estadística de los propios copolímeros polimerizados no es estrictamente aleatoria.

45 La polimerización se puede realizar como una polimerización por radicales libres. En una polimerización por radicales libres, los monómeros se polimerizan en presencia de radicales libres que se pueden proporcionar, por ejemplo, a través de la adición de un iniciador de radicales libres o poniendo en contacto la mezcla de monómero con radiación ultravioleta o un plasma. Los iniciadores de radicales libres son bien conocidos e incluyen una diversidad de compuestos de peroxi (tales como peróxidos, perésteres, percarbonatos y similares) así como diversos compuestos azo. El iniciador de radicales libres puede ser un compuesto que se descompone a una temperatura de, por ejemplo, 50 a 140°C para generar radicales libres. Ejemplos de iniciadores de radicales libres son azobis(isobutironitrilo), peroxidietilacetato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano y similares.

55 Son también útiles diversos tipos de procesos de polimerización por radicales controlada. Una "polimerización por radicales controlada" es un proceso de polimerización por radicales libres vivos caracterizado por que se establece un equilibrio dinámico entre radicales propagantes y especies inactivas, permitiendo que los radicales lleguen a estar

reversiblemente atrapados. Diversos tipos de polimerizaciones por radicales controladas son conocidas incluyendo, por ejemplo, la polimerización por radicales mediada por cobalto (CMRP, del inglés "Cobalt-Mediated Radical Polymerization"), la polimerización mediada por radicales libres estables (SFRMP, del inglés "Stable Free Radical Mediated Polymerization") (incluyendo, por ejemplo, una polimerización mediada por nitróxido (NMP, del inglés "Nitroxide-Mediated Polymerization")), la polimerización por radicales de transferencia de átomo (ATRP, del inglés "Atom Transfer Radical Polymerization") y la transferencia de cadena de fragmentación de adición reversible (RAFT, del inglés "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer").

La polimerización preferiblemente se realiza en solución, cuando esto favorece la producción de los copolímeros termoplásticos. El disolvente es un líquido bajo las condiciones de la polimerización. Es un compuesto en el que los monómeros y preferiblemente el copolímero son solubles, y el cual no reacciona bajo las condiciones de la reacción de polimerización. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, éteres lineales y cíclicos tales como 1,4-dioxano, ésteres tales como acetato de etilo o acetato de butilo, dimetilformamida, hidrocarburos halogenados, compuestos aromáticos tales como tolueno y xileno, y similares.

Un cuerpo de espuma de polímero según la invención comprende una matriz polimérica que contiene células rellenas de gas. La matriz polimérica contiene el copolímero que contiene fósforo.

El cuerpo de espuma de polímero de la invención se puede producir de diversas maneras. Por ejemplo, perlas u otras partículas pequeñas del copolímero que contiene fósforo se pueden producir e impregnar con un agente de soplado. Estas perlas o partículas son útiles para la formación de cuerpos de espuma de polímero según el proceso de espumado por perla bien conocido, en el cual las perlas o partículas se calientan, generalmente en un molde, para ablandar el copolímero y vaporizar el agente de soplado. Las perlas o partículas individuales se expanden y se funden para formar un cuerpo moldeado o con forma.

Alternativamente, el cuerpo de espuma de polímero se puede formar usando métodos de procesamiento por fusión. En un método de procesamiento por fusión, se forma una mezcla plastificada por calor y presurizada del copolímero y un agente de soplado. A continuación, la mezcla se pasa a una región de presión reducida. El agente de soplado se expande a la presión inferior, lo cual causa que la mezcla se expanda y se enfríe para formar el cuerpo de espuma de polímero. El método de procesamiento por fusión se puede realizar por lotes, de forma semicontinua (como, por ejemplo, una línea de extrusión que alimenta la mezcla plastificada por calor en un molde donde se expande y se enfría para formar la espuma), o un proceso de extrusión por fusión continuo. Un proceso de extrusión por fusión continuo es especialmente útil para formar cuerpos de sección transversal uniforme tales como lámina de espuma, planchas de espuma, barras de espuma y similares. La lámina de espuma puede tener un grosor de, por ejemplo, 0,5 a 12,7 mm. Las planchas de espuma pueden tener un grosor de, por ejemplo, 12,7 a 305 mm, especialmente 25,4 a 153 mm.

Ejemplos de agentes de soplado útiles incluyen, por ejemplo, dióxido de carbono, agua, alcanos lineales, ramificados o cíclicos C₁₋₆, diversos alcanos y alquenos fluorinados, alcoholes C₁₋₄, compuestos de aldehído y cetona que tienen hasta 8 átomos de carbono, dialquil éteres, carboxilatos de alquilo que tienen hasta 8 átomos de carbono, agentes de soplado químicos que descomponen o reaccionan para liberar un gas tal como un nitrógeno o dióxido de carbono. En cualquier proceso de fabricación de espuma particular, el agente de soplado o agentes de soplado se seleccionan de modo que tienen temperaturas de ebullición por debajo de la temperatura de procesamiento de espuma, de modo que pueden expandir el polímero y formar células rellenas de gas.

En la producción de un cuerpo de espuma de polímero en un proceso de extrusión, se pueden incorporar diversos tipos de aditivos en la mezcla de copolímero/agente de soplado. Esto incluye, por ejemplo, agentes nucleantes celulares; antioxidantes y/u otros sinergistas retardantes de llama (tales como dicumilo o policumilo) como se describe, por ejemplo, en el documento US 2011-0196053, ayudantes de extrusión, agentes de control de tamaño celular incluyendo polímeros tales como polietileno y cera de polietileno, pigmentos, rellenos inorgánicos y agentes de atenuación de infrarrojo (tal como negro carbón, grafito y dióxido de titanio). Estabilizadores útiles incluyen antioxidantes y neutralizadores ("scavenger") de ácido tales como óxido de magnesio, resina(s) de epoxi, compuestos de fosfito y compuestos de fosfato. Ejemplos de ayudantes de extrusión incluyen plastificantes, por ejemplo, sales metálicas de ácido esteárico tales como estearato de bario.

Un cuerpo de espuma producido de acuerdo con la invención puede tener una densidad de volumen de 16 a 800 kg/m³. Para algunas aplicaciones, una densidad de volumen adecuada es de 16 a 80 kg/m³, de 24 a 60 kg/m³ o de 24 a 45 kg/m³.

La porosidad de la espuma (definida como la relación del volumen de los vacíos dentro de la espuma y el volumen total) está relacionada con su densidad de volumen. La porosidad es de al menos 50 por ciento en volumen, y puede ser de al menos 90 por ciento en volumen, al menos 95 por ciento en volumen o al menos 96,5 por ciento en volumen.

El cuerpo de espuma es en algunas realizaciones monolítico, por lo cual significa una espuma que tiene una fase de polímero continua sin uniones o juntas entre las secciones de la espuma. Una espuma producida en un proceso de extrusión es monolítica en este sentido.

La matriz polimérica contiene uno o más polímeros adicionales. Se proporciona bastante del copolímero que contiene fósforo para proporcionar la matriz polimérica con 2,5 a 5% en peso de fósforo, preferiblemente 3 a 5% en peso de fósforo. El peso de la matriz polimérica se considera para los propósitos de esta invención que incluye el peso combinado de todos los materiales poliméricos, incluyendo el copolímero que contiene fósforo y cualquier polímero o polímeros adicionales.

El polímero adicional (o polímeros) es termoplástico y preferiblemente tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 70°C, más preferiblemente al menos 90°C, aún más preferiblemente al menos 95°C. La temperatura de transición vítrea en algunas realizaciones es de hasta 150°C o 130°C. El(los) polímero(s) adicional(es) preferiblemente son que no contienen fósforo, por lo cual significa que contienen menos del 0,1% en peso de fósforo.

El peso molecular de tales polímero(s) adicional(es) es lo bastante alto que puede formar un cuerpo de espuma. El peso molecular promedio en peso puede ser al menos 30.000, al menos 50.000, al menos 75.000 o al menos 100.000 g/mol. Puede ser tan alto como 500.000 o incluso más, más preferiblemente es hasta 300.000, hasta 200.000 o hasta 150.000.

El(los) polímero(s) adicional(es) pueden ser lineales, ramificados de cadena larga, ramificados de cadena corta o tanto ramificados de cadena larga como de cadena corta.

Un tipo de polímero adicional presente en la matriz polimérica es poli(metil metacrilato) o un copolímero que no contiene fósforo de metacrilato de metilo que contiene al menos 40 por ciento en peso de metacrilato de metilo polimerizado. Tal copolímero preferiblemente es un copolímero aleatorio. Si es un copolímero, el comonomero puede ser, por ejemplo, uno o más de estireno, α -metilestireno, 2- o 4-metilestireno, dimetilestireno, 2- o 4-etilestireno, dietilestireno, 2- o 4-isopropilestireno, 2- o 4-cloroestireno, dicloroestireno, tricloroestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de perfluorooctiletilo, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, poli(etilenglicol) metil éter metacrilato, acetato de vinilo, metacril isobutil POSS, metacril isobutil POSS, acrilato de 2-etilhexilo, fluoruro de vinilo, viniltrimetoxi silano, acrilonitrilo; anhídrido maleico y anhídrido itacónico. El(los) comonomero(s) tienen un parámetro de solubilidad menor que 20 (megaPascales)^{0,5} y una composición química de modo que, tomados en conjunto con el metacrilato de metilo, dos veces la fracción de masa de oxígeno más la fracción de masa de cada uno de nitrógeno, flúor y silicón en los monómeros es mayor que 0,2, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2011/112352.

Otro tipo opcional del polímero adicional es un polímero aromático de vinilo, es decir, un polímero o copolímero de al menos un monómero aromático de vinilo, que tiene una temperatura de transición vítrea como se ha mencionado anteriormente. Un copolímero debería contener al menos 60% en peso de monómero aromático de vinilo polimerizado. Tal copolímero puede ser un copolímero aleatorio de uno o más monómeros aromáticos de vinilo y uno u otros más monómeros. Ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo incluyen estireno, α -metilestireno, 2- o 4-metilestireno, dimetilestireno, 2- o 4-etilestireno, dietilestireno, 2- o 4-isopropilestireno, 2- o 4-cloroestireno, dicloroestireno, tricloroestireno, vinil tolueno y vinil naftaleno. Ejemplos de monómeros que se pueden copolimerizar aleatoriamente con estireno incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-(dietilamino)etilo, metacrilato de perfluorooctiletilo, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, poli(etilenglicol) metil éter metacrilato, acetato de vinilo, metacril isobutil POSS, metacril isobutil POSS, acrilato de 2-etilhexilo, fluoruro de vinilo, viniltrimetoxi silano, acrilonitrilo; anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Un comonomero preferido es acrilonitrilo. Copolímeros de estireno-acrilonitrilo que contienen hasta 40% en peso de acrilonitrilo polimerizado con el intervalo preferido de 10% a 35% en peso de acrilonitrilo polimerizado son un tipo preferido de copolímero estirénico.

En algunas realizaciones, la matriz de polímero contiene el copolímero que contiene fósforo y una mezcla de polímero como se describe en el documento WO 2013/048761, que contiene (a) al menos un polímero (met)acrílico y (b) al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre (met)acrílico.

El copolímero que contiene fósforo es útil para la producción de nanoespumas en una mezcla con uno o más polímeros adicionales como se ha descrito anteriormente. Tal nanoespuma se caracteriza por tener un tamaño celular promedio en número de 50 a 1.000 nm, determinado según el método descrito en el documento WO 2013/048761. El tamaño celular promedio en número puede ser de hasta 800 nm, hasta 650 nm, hasta 500 nm, hasta 300 nm o hasta 250 nm. La nanoespuma preferiblemente tiene una porosidad de al menos el 50%, más preferiblemente al menos el 65%. La porosidad de la nanoespuma puede ser de hasta el 85% o más. La porosidad se mide según el método descrito en el documento WO 2013/048761.

Un método adecuado para la producción de nanoespumas está descrito en el documento WO 2011/066060. En ese proceso, las nanopartículas que tienen dos dimensiones ortogonales de 30 nm o menos se incorporan en un

proceso de extrusión por fusión para producir números muy grandes de sitios de nucleación y formar la nanoespuma.

El copolímero que contiene fósforo es de particular interés como aditivo retardante de llama para nanoespumas como se describe en los documentos WO 2011/112352 y WO 2013/048761. Las nanoespumas descritas en estos documentos se producen formando una mezcla presurizada de dióxido de carbono (y opcionalmente otros agentes de soplado como se ha descrito anteriormente) y polímero. La presión y la temperatura son de modo que el dióxido de carbono está en un estado supercrítico y la temperatura es mayor que la temperatura de transición vítrea de la mezcla de agente de soplado/polímero. Preferiblemente, la temperatura no es mayor que 60°C. A continuación, la mezcla se despresuriza reduciendo la presión a una tasa al menos 100 MPa por segundo, preferiblemente al menos 1 GPa por segundo. La presión en la mayoría de los casos se reduce a la presión atmosférica ambiente. La despresurización rápida causa que la mezcla se expanda y se enfríe para formar un cuerpo de nanoespuma de polímero. Cuando se usa en este proceso, el copolímero que contiene fósforo tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 60°C y más preferiblemente 70 a 120°C.

Un cuerpo de nanoespuma producido en los procesos anteriores se puede expandir posteriormente calentándolo a una temperatura elevada tal como, por ejemplo, de 40 a 85°C, como se describe en el documento WO 2011/112352. Esto se puede hacer, por ejemplo, sumergiendo el cuerpo de espuma en un líquido calentado tal como agua u otro no disolvente para la fase de polímero.

La nanoespuma también se puede producir en un proceso continuo tal como se describe en el documento WO 2013/048760.

El copolímero que contiene fósforo se puede añadir en cantidades muy grandes a otros ciertos polímeros para producir nanoespumas en este proceso. El otro polímero puede ser, por ejemplo, poli(metil metacrilato) o un copolímero que no contiene fósforo de metacrilato de metilo y uno o más comonómeros que tienen un parámetro de solubilidad menor que 20 (megaPascuales)^{0,5} y una composición química de modo que, tomados en conjunto con el metacrilato de metilo, dos veces la fracción de masa de oxígeno más la fracción de masa de cada uno de nitrógeno, flúor y silicón en los monómeros es mayor que 0,2, como se describe en el documento WO 2011/112352. Tal copolímero de metacrilato de metilo puede ser un copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de etilo que contiene 40 por ciento en peso o más de metacrilato de metilo polimerizado; un copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo que contiene 80 por ciento en peso o más de metacrilato de metilo polimerizado; un copolímero de metacrilato de metilo/acetato de vinilo que contiene 80 por ciento en peso o más de metacrilato de metilo polimerizado; un terpolímero de metacrilato de metilo/acetato de vinilo/acetato de etilo que contiene 80 por ciento en peso o más de metacrilato de metilo polimerizado; un terpolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de etilo/acrilato de etilo que contiene 40 por ciento en peso o más de metacrilato de metilo polimerizado; un copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de n-butilo que contiene 80 por ciento en peso o más de metacrilato de metilo polimerizado; o un terpolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de butilo/acrilato de etilo que contiene 80 por ciento en peso o más de metacrilato de metilo polimerizado.

El otro polímero usado en el proceso de nanoespuma anteriormente descrito puede ser un copolímero de estireno-acrilonitrilo que no contiene fósforo que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 95°C.

El otro polímero usado en el proceso de nanoespuma anteriormente descrito puede ser una mezcla de polímero como se describe en el documento WO 2013/048761, es decir, una mezcla de polímero que contiene (a) al menos un polímero (met)acrílico y (b) al menos un copolímero que contiene acrilonitrilo libre (met)acrílico. El copolímero que contiene acrilonitrilo libre (met)acrílico debería tener una temperatura de transición vítrea mayor que el polímero (met)acrílico. Cada uno debería tener una temperatura de transición vítrea de al menos 75°C y preferiblemente al menos 95°C, pero preferiblemente no mayor que 150°C. El polímero (met)acrílico puede ser, por ejemplo, poli(metil metacrilato), poli(etil metacrilato) o un copolímero de metacrilato de metilo y/o metacrilato de etilo con uno o más comonómeros tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, ácido acrílico, acetato de vinilo, acrilonitrilo, vinil diaminotriazina, acrilamina, estireno, isopreno, butadieno, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo y similar. El copolímero que contiene acrilonitrilo libre (met)acrílico preferiblemente es un estireno-acrilonitrilo o estireno-butadieno-acrilonitrilo que contiene 4 a 40% de acrilonitrilo polimerizado.

La espuma según la invención presenta propiedades resistentes a llama. La espuma generalmente presenta un índice de oxígeno limitante (LOI, del inglés "Limiting Oxygen Index") de al menos 22, entendiendo que los valores de LOI dependerán al menos parcialmente de la cantidad de fósforo proporcionado a la espuma por el copolímero que contiene fósforo. En algunas realizaciones, el LOI es de 22 a 28.

La espuma producida según la invención es útil como material de aislamiento térmico en una amplia diversidad de aplicaciones. Se puede formar dentro de hieleras o neveras pequeñas, como aislamiento para termos, hieleras o neveras, como plancha de aislamiento de espuma para viviendas y otras construcciones, y similares.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención pero no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1 y ejemplos de espuma F-1 a F-5

- Se disuelven metacrilato de 2-hidroxietilo (13 g), trietilamina (12,3 g) y cloruro de cobre (I) (0,15 g) en 55 ml de dietil éter, se enfría en una bañó de hielo y se purga con nitrógeno. Se añade gota a gota dietilfosforocloridato (17,25 g) durante 1,5 horas. A continuación, la mezcla se agita a aproximadamente 0°C durante una hora y, a continuación, se agita a temperatura ambiente durante dos días. El monocloruro de trietilamina precipitado se retira por filtración. A continuación, el disolvente se retira por evaporación rotatoria para producir 21,5 g de fosfato de dietil metacrilato (DEMEP) como un líquido amarillo claro. El producto crudo se purifica por cromatografía de columna usando un medio de gel de sílice y una mezcla de hexano y acetato de etilo como eluyente. La pureza del producto final es de aproximadamente 98% por cromatografía de gases y ³¹P RMN.
- Un copolímero que contiene fósforo (Ejemplo 1) de DEMEP y metacrilato de metilo se produce mezclando 45,6 partes de metacrilato de metilo, 34,4 partes de DEMEP, 0,4 partes de azodiisobutironitrilo y 80 ml de dioxano. La mezcla se agita a temperatura ambiente bajo nitrógeno y, a continuación, se calienta a 70°C durante 24 horas. La mezcla se enfría y el copolímero se recupera por precipitación en 300 ml de dietil éter seguido de filtración. El producto se vuelve a precipitar varias veces para retirar el monómero residual y se seca bajo vacío a temperatura ambiente durante 24 horas. El producto resultante tiene un peso molecular promedio en peso de 155.000 g/mol. Contiene 4,8% en peso de fósforo y tiene una temperatura de transición vítrea de 73°C. La producción es de >95%, lo cual indica que el polímero es básicamente no reticulado.
- Las porciones del copolímero Ejemplo 1 se mezclan por separado con un copolímero aleatorio de metacrilato de metilo/acrilato de etilo (relación 91:9 en peso) que tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 102°C, mezclando los polímeros juntos en un mezclador Haake. Las relaciones en peso de los polímeros de partida y la cantidad de fósforo en las mezclas son como se indican en la Tabla 1 de a continuación. Las muestras se denominan de F-1 a F-4. Se hacen placas de 100 mm x 6,5 mm x 1,5 mm de las mezclas y se ensaya su LOI según ASTM D2863, con los resultados indicados en la Tabla 1.
- Las porciones de las mezclas de polímero se cargan en un vaso cilíndrico de alta presión de 50 ml, se funden y se presuriza durante dos horas con dióxido de carbono. Las condiciones de presión y temperatura son como se indica en la Tabla 1. A continuación, el vaso se despresuriza a una tasa de aproximadamente 2 GPa por segundo. La mezcla de polímero/dióxido de carbono se despresuriza y se expande para formar una espuma. Si se indica en la Tabla 1, a continuación, la muestra de espuma se expande posteriormente por inmersión en agua a 60°C durante 3 minutos. La temperatura de transición vítrea de la espuma se mide por calorimetría diferencial de barrido y el tamaño celular y la porosidad se mide según los métodos descritos en el documento WO 2013/48761. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Condición/Propiedad	N.º de Ejemplo			
	F-1	F-2	F-3*	F-4
% Fósforo en copolímero de DEMEP	4,8	4,8	4,8	4,8
Tg del Copolímero de DEMEP, °C	73	73	73	73
% DEMEP en mezcla de polímero	62,5	62,5	38,5	62,5
% Fósforo en mezcla de polímero	3	3	1,8	3
Tg, mezcla de polímero, °C	98/76	98/76	98/75	98/76
LOI, mezcla de polímero (placas)	22	22	20,5	22
Tamaño celular, nm	670	250	530	310
Porosidad de la espuma, %	75	65	73	75
Temperatura de remojo de CO ₂ , °C	35	30	30	35
Presión de remojo de CO ₂ , MPa	30	33	33	30
Expansión posterior	Sí	Sí	Sí	No
*No un Ejemplo de la presente invención				

- Tal como se puede ver a partir de los datos de la Tabla 1, las nanoespumas se producen con éxito usando grandes proporciones (38,5 a 62,5% en peso) del copolímero de DEMEP. El LOI es de 20,5 para la muestra que contiene solamente 1,8% de fósforo y 22 en todos los casos cuando el contenido de fósforo es del 3%. Los valores de LOI son sobre placas no celulares y son predictivos de valores de LOI de 22 a 28 para las espumas.

La matriz polimérica presenta dos temperaturas de transición vítrea, una que corresponde mucho a la del copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo y una que corresponde mucho a la del copolímero de DEMEP. Esto indica que los dos copolímeros no se disuelven uno en el otro a las proporciones ensayadas, lo cual está indicado además por la apariencia borrosa de las placas hechas de las mezclas.

- 5 Otra mezcla (Ejemplo F-5) del copolímero de DEMEP se produce de la misma manera. No según la presente invención, el segundo polímero en este caso es un copolímero aleatorio de estireno-acrilonitrilo que contiene 28% de acrilonitrilo polimerizado. La mezcla se convierte en espuma y se evalúa como antes. Los resultados son como se indica en la Tabla 2:

Tabla 2

Condición/Propiedad	Ejemplo F-5
% DEMEP en mezcla de polímero	62,5
% Fósforo en mezcla de polímero	3
Tg, mezcla de polímero, °C	101/81
LOI, mezcla de polímero	22
Tamaño celular, nm	363
Porosidad de la espuma, %	68
Temperatura de remojo de CO ₂ , °C	35
Presión de remojo de CO ₂ , MPa	30
Expansión posterior	No

- 10 El DEMEP también forma una nanoespuma cuando se mezcla con el copolímero de estireno-acrilonitrilo.

Ejemplo comparativo 2

- Se prepara un copolímero de DEMEP de la manera general descrita en el Ejemplo 1, excepto que se cambian las relaciones de los monómeros. Este copolímero contiene 7,8% de fósforo, tiene un peso molecular promedio en peso de 150.000 g/mol y tiene una temperatura de transición vítrea de 17°C. Este copolímero de DEMEP se mezcla con el copolímero aleatorio de metacrilato de metilo/acrilato de butilo descrito en el Ejemplo 1 para producir una mezcla que contiene 3% de fósforo. La mezcla presenta una temperatura de transición vítrea a 17°C y otra a 98°C, que corresponde a aquella de los dos componentes poliméricos. Se produce una espuma a partir de esta mezcla de la manera descrita con respecto al Ejemplo F1 anteriormente. Esta espuma tiene un tamaño celular promedio de 1.900 nm y una porosidad del 71%.

20 Ejemplo comparativo 3

- Se disuelven fosfonato de dietil hidroximetilo (118 g) y trietilamina (98 ml) en 400 ml de diclorometano anhidro, se enfría en un baño de hielo y se purga con nitrógeno. Se añade gota a gota cloruro de acrililoilo (56,9 g) en 10 ml de diclorometano. A continuación, se agita la mezcla a aproximadamente 0°C durante tres horas y, a continuación, se agita a temperatura ambiente durante 24 horas bajo nitrógeno. El monocloruro de trietilamina precipitado se retira por filtración. A continuación, el disolvente se retira por evaporación rotatoria. Se añaden fenotiazina (400 mg) e hidroquinona (350 mg). El producto se destila a 108°C bajo vacío para producir 109,6 g de fosfonato de dietilacrililoiloximetilo (DEAMPn) como un líquido incoloro. La pureza del producto final es de aproximadamente 98% por cromatografía de gases y ³¹P RMN.

- Una porción del DEAMPn se copolimeriza con metacrilato de metilo de la manera general descrita en el Ejemplo 1, para producir un copolímero aleatorio que contiene fósforo que tiene un peso molecular de 190.000 g/mol, 6,5% de fósforo y una temperatura de transición vítrea de 30°C. Este copolímero de DEAMPn se mezcla con el copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo descrito en los ejemplos previos para formar una mezcla que contiene 3% de fósforo. Esta mezcla tiene temperaturas de transición vítrea de 102 y 30°C, que corresponden a las de los copolímeros individuales. El LOI es del 23,5%. Cuando se forma la espuma de la misma manera que el Ejemplo 2, la espuma resultante tiene un tamaño celular de 800 a 8.000 nm (2.300 nm promedio) y una porosidad del 22%.

Ejemplo comparativo 4

- Se disuelven acrilato de 2-hidroxietilo (11,6), trietilamina (10,4 g) y cloruro de cobre (I) (0,14 g) en 55 ml de dietil éter, se enfría en un baño de hielo y se purga con nitrógeno. Se añade gota a gota dietilfosforocloridato (17,25 g) durante 1,5 horas. A continuación, la mezcla se agita a aproximadamente 0°C durante una hora y, a continuación, se agita a temperatura ambiente durante dos días. El monocloruro de trietilamina precipitado se retira por precipitación. A continuación, el disolvente se retira por evaporación rotatoria para producir 18,7 g de fosfato de dietil acrililoiloxietilo

(DEAEP) como un líquido amarillo claro. El producto crudo se purifica por cromatografía de columna usando un medio de gel de sílice y una mezcla de hexano y acetato de etilo como eluyente. La pureza del producto final es de aproximadamente 95% por cromatografía de gases y ³¹P RMN.

- 5 Una porción del DEAEP se copolimeriza con metacrilato de metilo de la manera general descrita en el Ejemplo 1, para producir un copolímero aleatorio que contiene fósforo que tiene un peso molecular de 253.000 g/mol, 7,5% de fósforo y una temperatura de transición vítrea de -7°C. Este copolímero de DEAEP se mezcla con el copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo descrito en los ejemplos previos para formar una mezcla que contiene 3% de fósforo. Esta mezcla tiene temperaturas de transición vítrea de 96 y -7°C, que corresponden a las de los copolímeros individuales. El LOI es del 23,5%. Cuando se forma la espuma de la misma manera que el Ejemplo 2, la espuma
- 10 resultante tiene un tamaño celular de 1.900 nm y una porosidad del 63%.

REIVINDICACIONES

1. Un cuerpo de espuma de polímero que comprende una matriz polimérica que contiene células rellenas de gas, teniendo el cuerpo de espuma una porosidad de al menos el 50% y un tamaño celular promedio en número de 50 a 1.000 nm determinado como se indica en la descripción, en donde la matriz polimérica comprende:
- 5 A) un copolímero aleatorio termoplástico que contiene fósforo de al menos un fosf(on)ato de dialquil (met)acriloioloxialquilo y uno o más comonómeros, estando el copolímero que contiene fósforo caracterizado por tener una temperatura de transición vítrea de 70 a 150°C medida por calorimetría dinámica de barrido y presentada como la media altura del pico endotérmico, un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000 g/ml medido por cromatografía por permeación de gel en relación con patrones de poliestireno, y 3 a 8% en peso de fósforo
- 10 aportado por el fosf(on)ato de dialquil(met)acriloioloxialquilo; y
- B) al menos un poli(metil metacrilato) termoplástico o copolímero que no contiene fósforo termoplástico en el que el(los) comonómero(s) cada uno tienen un parámetro de solubilidad menor que 20 (megaPascales)^{0,5} y la composición química del copolímero que no contiene fósforo es de modo que dos veces la fracción de masa del oxígeno más la fracción de masa de cada uno de nitrógeno, flúor y silicón en los monómeros tomados en conjunto
- 15 es mayor que 0,2, en donde el poli(metil metacrilato) termoplástico o copolímero que no contiene fósforo termoplástico de metacrilato de metilo tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 70°C medida por calorimetría diferencial de barrido y presentada como la media altura del pico endotérmico, y en donde la matriz polimérica contiene una cantidad del copolímero aleatorio termoplástico que contiene fósforo para proporcionar la matriz polimérica con 2,5 a 5% en peso de fósforo.
- 20 2. El cuerpo de espuma de polímero de la reivindicación 1, en donde el fosf(on)ato de dialquil(met)acriloioloxialquilo es un fosfato de dietil(met)acriloioloxialquilo.
3. El cuerpo de espuma de polímero de la reivindicación 2, en donde el fosfato de dietil(met)acriloioloxialquilo es fosfato de dietilmetacriloioloximetilo o fosfato de dietilmetacriloioloxietilo.
4. El cuerpo de espuma de polímero de la reivindicación 1, en donde el fosf(on)ato de
- 25 dialquil(met)acriloioloxialquilo es un fosfonato de dietil(met)acriloioloxialquilo.
5. El cuerpo de espuma de polímero de la reivindicación 4, en donde el fosfonato de dialquil(met)acriloioloxialquilo es fosfonato de dietilacriloioloximetilo o fosfonato de dietilacriloioloxietilo.
6. El cuerpo de espuma de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el(los) comonómero(s) incluyen al menos un (met)acrilato de alquilo.
- 30 7. Un proceso para formar el cuerpo de espuma de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende:
- A) formar una mezcla presurizada de 1) al menos un agente de soplado en un estado líquido o supercrítico, en donde el agente de soplado es al menos 50 por ciento en mol de dióxido de carbono, 2) un copolímero aleatorio
- 35 termoplástico que contiene fósforo de al menos un fosf(on)ato de dialquil(met)acriloioloxialquilo y uno o más comonómeros, estando el copolímero que contiene fósforo caracterizado por tener una temperatura de transición vítrea de 70 a 150°C medida por calorimetría dinámica de barrido y presentada como la media altura del pico endotérmico, un peso molecular promedio en peso de al menos 60.000 g/mol medido por cromatografía por permeación de gel en relación con patrones de poliestireno, y 3 a 8% en peso de fósforo aportado por el fosf(on)ato de dialquil(met)acriloioloxialquilo; y 3) al menos un poli(metil metacrilato) termoplástico o copolímero que no contiene
- 40 fósforo termoplástico de metacrilato de metilo en el que el(los) comonómero(s) cada uno tienen un parámetro de solubilidad menor que 20 (megaPascales)^{0,5} y la composición química del copolímero que no contiene fósforo es de tal modo que dos veces la fracción de masa del oxígeno más la fracción de masa de cada uno de nitrógeno, flúor y silicón en los monómeros tomados en conjunto es mayor que 0,2, en donde el poli(metil metacrilato) termoplástico o el copolímero que no contiene fósforo termoplástico de metacrilato de metilo tiene una temperatura de transición
- 45 vítrea de al menos 70°C medida por calorimetría diferencial de barrido y presentada como la media altura del pico endotérmico, de modo que la matriz polimérica del cuerpo de espuma de polímero contiene una cantidad del copolímero aleatorio termoplástico que contiene fósforo para proporcionar la matriz polimérica con 2,5 a 5% en peso de fósforo
- B) despresurizar la mezcla de modo que el agente de soplado se volatiliza, y la mezcla se expande y enfría para
- 50 formar el cuerpo de espuma de polímero.
8. El proceso de la reivindicación 7, en donde la presión en la etapa A) es de modo que el dióxido de carbono está en un estado supercrítico, y la temperatura en la etapa A) es mayor que la temperatura de transición vítrea de la mezcla; a continuación

B) despresurización de la mezcla reduciendo la presión a una tasa de al menos 100 MPa por segundo a una presión de no más de 500 kPa por lo cual la mezcla se expande y se enfría para formar el cuerpo de espuma de polímero.

5 9. El proceso de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, comprendiendo además expandir posteriormente el cuerpo de espuma de polímero calentándolo a una temperatura de 40 a 85°C.