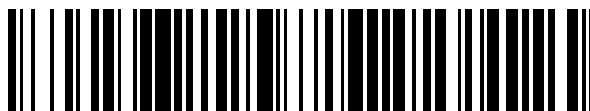


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 055**

51 Int. Cl.:

**B29C 44/34** (2006.01)

**B29K 105/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2015 PCT/US2015/031655**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15183639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2015 E 15727189 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3148764**

54 Título: **Procedimiento en molde para producir nanoespuma**

30 Prioridad:  
**28.05.2014 US 201462003561 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.12.2020**

73 Titular/es:  
**DDP SPECIALTY ELECTRONIC MATERIALS US,  
INC. (100.0%)  
974 Centre Road  
Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:  
**COSTEUX, STÉPHANE;  
BEAUDOIN, DANIEL A.;  
KIM, HYUNWOO y  
FOETHER, DEVIN A.**

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

ES 2 797 055 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 en molde para producir nanoespuma

**Antecedentes de la invención**

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar espuma polimérica que tiene tamaños de celda por debajo de un micrómetro inyectando una mezcla de polímero espumable en un molde con una pared móvil y a continuación desencadenar la nucleación y expansión de la mezcla de polímero espumable.

Introducción

10 La espuma polimérica que tiene tamaños medios de celda por debajo de un micrómetro y al mismo tiempo un nanómetro o más grande es espuma nanocelular, o simplemente nanoespuma. Las pequeñas celdas de nanoespuma inhiben la conductividad térmica a través de la nanoespuma, lo que hace la nanoespuma deseable como material aislante térmico. Cuando el tamaño de celda de la espuma es menor de alrededor de un micrómetro, la conductividad de gas disminuye en esa celda debido a lo que se conoce como el efecto Knudsen. El efecto Knudsen es un fenómeno que da como resultado una disminución de la conductividad térmica ya que hay menos moléculas de gas disponibles dentro de cada celda para colisionar y transferir calor dentro de cada celda individual.

15 El efecto Knudsen se vuelve significativo a medida que el tamaño de la celda y la conectividad entre las celdas se vuelven del mismo orden de magnitud que el camino libre medio del gas que llena las celdas. La conductividad térmica debida al gas de la celda se reduce casi a la mitad cuando el tamaño de la celda se reduce de un micrómetro a 300 nanómetros, y se reduce en casi 2/3 cuando el tamaño de la celda se reduce de un micrómetro a menos de 100 nanómetros. Por consiguiente, la nanoespuma tiene una clara ventaja como material aislante térmico sobre la espuma microcelular (espuma que tiene un tamaño medio de celda de un micrómetro o más).

20 Preparar nanoespuma es un desafío, particularmente preparar nanoespuma que tiene una baja densidad, tal como que tiene una porosidad de 60 por ciento o más. Aún más desafiante es preparar artículos de nanoespuma con una densidad tan baja que tengan un volumen de 100 centímetros cúbicos (cm<sup>3</sup>) o más como una espuma de polímero única, especialmente cuando la espuma de polímero tiene por lo menos dos dimensiones ortogonales cada una de 4 centímetros o más, o más desafiante diez centímetros o más. Tal gran volumen y área de sección transversal es valiosa si la nanoespuma va a ser viable para muchas aplicaciones comerciales de aislamiento térmico.

25 La solicitud de patente de EE.UU. US 2012/0245243 A1 describe un procedimiento para producir una espuma de poliuretano que implica usar un tensioactivo y agente de expansión en el estado supercrítico o casi-crítico

**Breve resumen de la invención**

30 La presente invención proporciona una solución al desafío de producir una nanoespuma única que tenga una porosidad del 60 por ciento o más, un volumen de por lo menos 100 cm<sup>3</sup> y por lo menos dos dimensiones ortogonales de 4 centímetros o más, incluso diez centímetros o más. Además, el presente procedimiento puede ser un procedimiento semicontinuo que ofrece una mayor eficiencia que los procedimientos discontinuos.

35 La solución es el resultado de descubrir una forma de llenar un molde grande con una mezcla espumable de polímero y agente de expansión, evitando la nucleación antes de introducirlo en el molde y antes de iniciar la formación de espuma, y a continuación rápidamente nuclear y formar la espuma. La solución requiere llenar un molde con la mezcla espumable mientras se mantiene una presión y temperatura que mantiene el agente de expansión disuelto en el polímero y a continuación liberar rápidamente la presión alrededor de la mezcla de polímero espumable para iniciar tanto la nucleación como la formación rápida de espuma. Preferentemente, el procedimiento no aplica un gas separado en el molde para crear presión alrededor de la mezcla de polímero espumable.

40

45 En un primer aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar nanoespuma que comprende las siguientes etapas: (a) proporcionar un molde que tiene una cavidad del molde definida por dos paredes, comprendiendo las paredes del molde por lo menos tres piezas que forman un recinto cerrado alrededor de la cavidad del molde mientras por lo menos una pared es móvil con respecto a las otras paredes, en el que las tres piezas la placa superior y la placa inferior opuestas y las placas laterales orientadas tal que las placas laterales se extienden entre las placas superior e inferior, teniendo el molde además un puerto sellable que proporciona acceso dentro de la cavidad del molde cuando se abre y cierra la cavidad del molde cuando está cerrado; (b) proporcionar una mezcla de polímero espumable que comprende un polímero y un agente de expansión en la que la mezcla de polímero espumable está a una temperatura y presión en la que a la temperatura la presión es por lo menos de 690 kilopascales por encima de la presión necesaria para disolver completamente el agente de expansión en el polímero; (c) introducir la mezcla de polímero espumable en la cavidad del molde mientras se mantiene una temperatura y presión en la que a la temperatura la presión es por lo menos de 690 kilopascales por encima de la presión necesaria para disolver completamente el agente de expansión en el polímero y controlar la presión controlando la velocidad combinada de introducir la mezcla de polímero espumable en la cavidad del molde y el movimiento de una pared del molde para incrementar el volumen de la cavidad del molde; y (d) liberar la presión alrededor de la mezcla

50

55

de polímero espumable moviendo por lo menos una pieza de la pared del molde a una velocidad de por lo menos 45 centímetros por segundo para incrementar el volumen dentro del molde provocando por ello que la mezcla de polímero espumable se expanda en forma de una nanoespuma que tiene una porosidad de por lo menos 60 por ciento, un volumen de por lo menos 100 centímetros cúbicos y por lo menos dos dimensiones ortogonales de cuatro centímetros o más.

En un segundo aspecto, se describe pero no se reivindica una nanoespuma obtenible del procedimiento del primer aspecto, la nanoespuma caracterizada por ser una espuma única que tiene una porosidad de por lo menos 60 por ciento, un volumen de por lo menos 100 centímetros cúbicos y por lo menos dos dimensiones ortogonales de cuatro centímetros o más.

El procedimiento de la presente invención es útil para preparar nanoespuma, especialmente nanoespuma que tiene un volumen de 100 cm<sup>3</sup> o más que tiene dos dimensiones ortogonales de más de cuatro centímetros, preferentemente diez centímetros o más, y que tiene una porosidad de 60 por ciento o más. La espuma obtenible por el procedimiento de la presente invención es útil, por ejemplo, como material aislante térmico.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra varias vistas de la sección transversal de un molde apropiado para su uso en el procedimiento de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

"Y/o" quiere decir "y, o alternativamente". "Múltiple" y "pluralidad" quieren decir más de uno. Todos los intervalos incluyen los puntos finales a menos que se indique lo contrario.

Los métodos de ensayo se refieren al método de ensayo más reciente en la fecha de prioridad de este documento, a menos que se indique una fecha con el número del método de ensayo como un número de dos dígitos con guion. Las referencias a los métodos de ensayo contienen tanto una referencia a la sociedad de ensayo como al número del método de ensayo. Las organizaciones de métodos de ensayo son referenciadas por una de las siguientes abreviaturas: ASTM se refiere a ASTM International (anteriormente conocida como American Society for Testing and Materials); EN se refiere a European Norm; DIN se refiere al Deutsches Institut für Normung; e ISO se refiere a International Organization for Standards.

El procedimiento de la presente invención requiere proporcionar un molde. El molde y la cavidad del molde pueden ser de cualquier forma. Por ejemplo, el molde y la cavidad del molde pueden tener una sección transversal rectilínea, elíptica o circular. El molde tiene una cavidad de molde definida por las paredes del molde. Las paredes del molde pueden rodear completamente la cavidad del molde formando una cámara sellada. Las paredes del molde comprenden por lo menos tres piezas: una placa superior, una placa inferior y placas laterales. La placa superior y la placa inferior generalmente están una frente a la otra y típicamente son planas. Las placas laterales pueden ser una estructura unitaria o estar hechas de múltiples placas individuales que encajan entre sí para formar un marco sellado que forma una circunferencia alrededor de la cavidad del molde. Las paredes laterales se extienden entre la placa superior e inferior.

Por lo menos una pared es móvil con respecto a las otras paredes de modo que cuando la pared se mueve, el volumen de la cavidad del molde cambia. Preferentemente, la placa superior y la placa lateral (o por lo menos una, preferentemente cada placa lateral si hay múltiples placas laterales individuales) son móviles con respecto a la placa inferior. Por lo menos una de las placas se puede mover con respecto a las otras mientras mantiene una cavidad de molde sellada e incrementando o disminuyendo al mismo tiempo el volumen de la cavidad del molde. Por ejemplo, la placa superior se puede mover dentro de las placas laterales y mantener un sello por medio de una junta o junta tórica contra las placas laterales mientras se incrementa o disminuye el volumen de la cavidad del molde y al mismo tiempo se mantiene una cavidad de molde sellada.

El molde comprende un puerto sellable que proporciona acceso a la cavidad del molde a través de las paredes del molde cuando está abierto y sella la cavidad del molde cuando está cerrado. El puerto sellable permite la introducción de la mezcla espumable en la cavidad del molde y a continuación el sellado de la cavidad del molde después de que se completa la introducción de la mezcla espumable.

"Sellado", en referencia a la cavidad del molde, quiere decir que la cavidad del molde es hermética hasta una presión de por lo menos 41 megapascuales (5900 libras por pulgada cuadrada) cuando se llena con una composición espumable. En referencia a las paredes de la cavidad, forman un "sello" entre sí si forman una unión que es hermética hasta una presión de por lo menos 41 megapascuales cuando la cavidad del molde se llena con una mezcla de polímero espumable.

Un molde conveniente tiene una forma rectangular, que puede ser cuadrada, de la sección transversal de la cavidad del molde tomando la sección transversal plana a las placas planas superior e inferior opuestas y en el que cada uno de los cuatro lados de la sección transversal de la cavidad rectangular del molde es de cuatro centímetros (cm) o más, preferentemente seis cm o más, más preferentemente ocho cm o más y puede ser 10 cm o más e incluso 12

cm o más, mientras que al mismo tiempo cada uno de los cuatro lados de la sección transversal de la cavidad del molde rectangular es típicamente de diez metros o menos, más típicamente cinco metros o menos, e incluso más típicamente un metro o menos. La placa superior del molde se puede mover dentro de las placas laterales para aumentar o disminuir el volumen de la cavidad del molde que tiene la forma de sección transversal rectangular.

5 La Figura 1 ilustra dos vistas en sección transversal de un ejemplo de uno de tales moldes convenientes, 10. Las Figuras 1(a) a 1(c) proporcionan una vista en sección transversal que es perpendicular a la placa 20 superior y la placa 30 inferior coplanares y a través de la pieza 40 de placa lateral. La Figura 1(d) proporciona una vista en sección transversal que es coplanar con la placa 20 superior y la placa 30 inferior y proporciona una vista dentro de la cavidad 12 del molde desde la placa 20 superior hacia la placa 30 inferior. La placa 30 inferior tenía definida en ella el puerto 32 que se puede abrir o cerrar herméticamente usando la compuerta 34 accionada y a través del cual hay acceso a la cavidad 12 del molde cuando el puerto 32 está abierto. Las Figuras 1(a) y 1(d) muestran el puerto 32 con la compuerta 34 accionada en una posición abierta, mientras que las Figuras 1 (b) y 1 (c) muestran la compuerta 34 accionada en una posición cerrada y sellada. La placa 20 superior es móvil con respecto tanto a la placa 30 inferior como a la pieza 40 de placa lateral. Similarmente, la pieza 40 de placa lateral es móvil con respecto a la placa 20 superior y la placa 30 inferior. Por ejemplo, la pieza 40 de placa lateral se puede levantar desde la placa 30 inferior para abrir la cavidad 12 del molde. Alternativamente, o al mismo tiempo, la placa 20 superior se puede mover con respecto a una o ambas de la placa 30 inferior y la pieza 40 de placa lateral. Por ejemplo, la Figura 1(a) y Figura 1(b) ilustra el molde (10) con la placa 20 superior en dos localizaciones diferentes con respecto a la placa 30 inferior y la pieza 40 de placa lateral. Las Figuras 1(a) y 1(c) ilustran el molde 10 con la pieza 40 de placa lateral en dos posiciones diferentes con respecto a la placa 20 superior y la placa 30 inferior. La cavidad 12 del molde tiene una sección transversal rectangular teniendo cada lado una dimensión L que es 10.16 cm (cuatro pulgadas) definiendo por ello una cavidad 12 de molde que tiene un área de sección transversal que excede 100 centímetros cuadrados (cm<sup>2</sup>). La placa 20 superior está hecha de una aleación de cobre, níquel, silicio y cromo que se vende con el nombre comercial MoldMAX V™ (MoldMAX V es una marca comercial de Materion Bruch Inc.). La placa 30 inferior y la pieza 40 de placa lateral están hechas de acero al carbono AISI 4140. La junta tórica 35 de fluoroelastómero (Viton™ fluoroelastomer, Viton es una marca registrada de E.I. Du Pont De Nemours & Company) reside entre la placa 20 superior y la pieza 40 de placa lateral para formar un sello entre la placa superior 20 y la pieza 40 de placa lateral y entre la pieza 40 de placa lateral y la placa 30 inferior para formar un sello entre la pieza 40 de colocación lateral y la placa 30 inferior.

30 El procedimiento de la presente invención incluye proporcionar una mezcla de polímero espumable que comprende un polímero y un agente de expansión. El polímero es deseablemente un polímero termoplástico. El polímero se selecciona de un grupo que consiste en copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y polímeros de acrilato. Los polímeros de acrilato apropiados incluyen uno cualquiera o una combinación de más de uno seleccionado de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo (MMA-co-EA), copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de metilo (MMA-co-MA), copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de butilo (MMA-co-BMA), copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de etilo (MMA-co-EMA), copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo, copolímeros de metacrilato de metilo/acetato de vinilo/acrilato de etilo, y esencialmente cualquier copolímero de metacrilato de metilo con monómeros de acrilato o metacrilato. El polímero puede ser una mezcla de copolímero SAN y uno o más de un polímero de acrilato.

40 El agente de expansión deseablemente comprende dióxido de carbono en un estado líquido o, preferentemente, supercrítico. El dióxido de carbono deseablemente constituye de 50% en moles a 100% en moles del agente de expansión total. Los agentes de expansión adicionales, si están presentes, se pueden seleccionar de cualquier agente de expansión comúnmente usado para preparar espuma polimérica. Los agentes de expansión apropiados incluyen uno o más de uno de los siguientes: gases inorgánicos tales como argón, nitrógeno y aire; agentes de expansión orgánicos tales como agua, hidrocarburos alifáticos y cíclicos que tienen de uno a nueve carbonos, incluyendo metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano y ciclopentano; alcanos y alquenos halogenados total y parcialmente que tienen de uno a cinco carbonos, preferentemente que están libres de cloro (por ejemplo, difluorometano (HFC-32), perfluorometano, fluoruro de etilo (HFC-161), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 2,2-difluoropropano (HFC-272fb), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)); alcoholes alifáticos que tienen de uno a cinco carbonos tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol; compuestos que contienen carbonilo tales como acetona, 2-butanona y acetaldehído; y compuestos que contienen éter tales como dimetil-éter, dietil-éter, metil-etil-éter.

55 La concentración de agente de expansión total en una mezcla de polímero espumable es deseablemente 18% en peso o más, preferentemente 20% en peso o más, incluso más preferentemente 22% en peso o más y lo más preferentemente 24% en peso o más para lograr la porosidad deseable. Al mismo tiempo, la cantidad de agente de expansión es generalmente de 50% en peso o menos, típicamente de 45% en peso o menos y a menudo de 40% en peso o menos. Deseablemente, el dióxido de carbono está presente en una concentración de 20% en peso o más, preferentemente 22% en peso o más y lo más preferentemente 25% en peso o más. Al mismo tiempo, el dióxido de carbono está típicamente presente en una concentración de 50% en peso o menos, preferentemente 45% en peso o menos y lo más preferentemente 40% en peso o menos y puede ser 30% en peso o menos o 28% en peso o menos. El % en peso es con relación al peso total de la mezcla de polímero espumable.

Proporcione la mezcla espumable a una temperatura y presión suficientes para que el agente de expansión sea completamente soluble en el polímero. Deseablemente, la presión es de por lo menos 690 kilopascales (100 libras por pulgada cuadrada), preferentemente 3.4 megapascales o más (500 libras por pulgada cuadrada o más), más preferentemente 5.1 megapascales (750 libras por pulgada cuadrada) o más, y aún más preferentemente 6.9 megapascales (1000 libras por pulgada cuadrada) o más por encima de la presión de saturación para el agente de expansión en el polímero a su temperatura para asegurar que no haya nucleación. La "presión de saturación" para una combinación de polímero y agente de expansión es la presión por encima de la cual una concentración dada del agente de expansión se vuelve completamente soluble en el polímero a una temperatura dada.

Para determinar la presión de saturación para una combinación de polímero y agente de expansión, recopile datos de solubilidad para el agente de expansión en el polímero a una temperatura dada y a múltiples presiones, por ejemplo, usando un equilibrio de suspensión magnética. Ajuste los datos de solubilidad en un modelo continuo en función de la presión a cada temperatura. Un ejemplo de un modelo apropiado es la ecuación de estado PC-SAFT, que se puede ajustar a los datos usando el software VLXE-Blend (VLXE ApS, Dinamarca; <http://www.vlxe.com/>). Use el modelo para calcular la presión a la que la solubilidad del agente de expansión es igual a la concentración dada de agente de expansión en la mezcla espumable a la temperatura medida para determinar la presión de saturación a esa temperatura medida.

Es deseable proporcionar la mezcla de polímero espumable a una temperatura por debajo de la temperatura de ablandamiento de los componentes de polímero puro de la mezcla de polímero espumable, pero a una temperatura en la que la mezcla de polímero espumable todavía es extruible. Por ejemplo, es deseable proporcionar la mezcla de polímero espumable a una temperatura de 80 grados Celsius (°C) o inferior, y puede ser 70°C o inferior, 65°C o inferior, incluso 60°C o inferior o 55°C o inferior mientras que en ese mismo tiempo es típicamente 20°C o superior, preferentemente 25°C o superior y puede ser 30°C o superior, 40°C o superior e incluso 50°C o superior.

Cuando el agente de expansión es un agente plastificante para el polímero de la mezcla de polímero espumable, entonces la mezcla de polímero espumable se puede extruir a temperaturas inferiores a la temperatura de ablandamiento del polímero puro. Una persona de experiencia media puede determinar fácilmente si un agente de expansión es un plastificante para un polímero evaluando cómo el agente de expansión afecta a la temperatura de ablandamiento del polímero. Si el agente de expansión disminuye la temperatura de ablandamiento, entonces el agente de expansión es un plastificante.

La "temperatura de ablandamiento" de un polímero puro, o composición de polímero puro, se refiere a la temperatura de ablandamiento de solo los componentes poliméricos, aparte de cualquier aditivo (por ejemplo, agentes de expansión u otros plastificantes). Los aditivos pueden actuar como plastificantes que reducen la temperatura efectiva de ablandamiento 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 de polímero, que es una propiedad de la composición de polímero sola. Los agentes de expansión tales como el dióxido de carbono son plastificantes para los polímeros.

La temperatura de ablandamiento ( $T_s$ ) para una composición de polímero que contiene solo polímeros semicristalinos es la temperatura de fusión ( $T_m$ ) para la composición de polímero. La  $T_s$  para una composición de polímero que solo contiene uno o más de un polímero amorfo es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para la composición de polímero. Si una composición de polímero contiene una combinación de polímeros semicristalinos y polímeros amorfos,  $T_s$  es la  $T_s$  de la composición de polímero de fase continua. Si la fase de polímero semicristalino y amorfo es co-continua, 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 de un cambio de fase de cristalino a fundido según se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) al calentar un polímero cristalizado a una velocidad de calentamiento específica. Determinar  $T_m$  para un polímero semicristalino según el procedimiento de DSC en el método ASTM E794-06. Determinar  $T_m$  para una combinación de polímeros y para una composición de polímero cargado también por DSC en las mismas condiciones de ensayo en el método ASTM E794-06. Determinar  $T_m$  usando una velocidad de calentamiento de 10 grados Celsius (°C) por minuto. Si la composición de polímero solo contiene polímeros miscibles y solo un cambio de fase cristalina a fundido es evidente en su curva DSC, entonces la  $T_m$  para la composición de polímero es la temperatura a medio camino del cambio de fase. Si son evidentes múltiples cambios de fase cristalina a fundido en una curva DSC debido a la presencia de polímeros inmiscibles, entonces la  $T_m$  para la composición de polímero es la  $T_m$  del polímero de fase continua. Si más de un polímero es continuo y no son miscibles, entonces la  $T_m$  para la composición de polímero es la  $T_m$  más alta de los polímeros de fase continua.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para una composición de polímero 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. Determinar  $T_g$  para una combinación de polímeros (por ejemplo, una mezcla de polímeros) y para una composición de polímero cargado también por DSC en las mismas condiciones de ensayo en el método ASTM E1356-03. Si la combinación de polímero o composición de polímero cargado solo contiene polímeros miscibles y solo es evidente un cambio de fase de transición vítrea en la curva DSC, entonces la  $T_g$  de la combinación de polímero o composición de polímero cargado es la temperatura a medio camino del cambio de fase. Si son

evidentes múltiples cambios en la fase de transición vítrea en una curva DSC debido a la presencia de polímeros amorfos inmiscibles, entonces la Tg para la combinación de polímeros o la composición de polímero cargado es la Tg del polímero de fase continua. Si más de un polímero amorfo es continuo y no son miscibles, entonces la Tg para la composición de polímero o la composición de polímero cargado es la Tg más alta de los polímeros en fase continua.

Introduzca la mezcla espumable en la cavidad del molde mientras mantiene una temperatura y presión suficientes para que el agente de expansión sea completamente soluble en el polímero y, por consiguiente, la mezcla de polímero espumable esté libre de nucleación. A diferencia de otros procedimientos conocidos en la técnica, el molde se llena con una mezcla espumable y, además, se introduce en la cavidad del molde sin experimentar nucleación. Para evitar la nucleación, la temperatura y la presión sobre la mezcla espumable se mantienen para mantener el agente de expansión completamente soluble en el polímero mientras se introduce la mezcla espumable en la cavidad del molde. Controlar la presión sobre la mezcla espumable mientras se introduce la mezcla espumable en la cavidad del molde controlando una combinación de velocidad de alimentación de la composición de polímero espumable en la cavidad del molde y la velocidad de movimiento de una o más paredes móviles del molde para incrementar concomitantemente el volumen de la cavidad del molde. Es decir, incrementar el volumen de la cavidad del molde moviendo una o más paredes del molde mientras se introduce una mezcla espumable en la cavidad del molde, pero mover la pared (o paredes) del molde a una velocidad que mantenga una presión suficientemente alta para evitar la nucleación. Es deseable que la presión sobre la mezcla espumable permanezca por lo menos a 690 kilopascales (100 libras por pulgada cuadrada), preferentemente 3.4 megapascal o más (500 libras por pulgada cuadrada o más), más preferentemente 5.1 megapascal (750 libras por pulgada cuadrada) o más, y aún más preferentemente 6.9 megapascal (1000 libras por pulgada cuadrada) o más por encima de la presión de saturación para el agente de expansión en el polímero a la temperatura del polímero mientras se introduce en el molde para asegurar que no haya nucleación. Introduzca la mezcla espumable en la cavidad del molde a través de un puerto abierto y a continuación cierre el puerto para sellar la cavidad del molde cuando termine de introducir la mezcla espumable en la cavidad del molde.

Liberar la presión en la cavidad del molde alrededor de la mezcla de polímero espumable moviendo una o más piezas de la pared del molde (es decir, una pared o varias paredes) a una velocidad de por lo menos 45 centímetros por segundo (cm/s) para aumentar el volumen dentro del molde y hacer que la mezcla de polímero espumable se expanda en forma de nanoespuma de polímero que tiene una porosidad de por lo menos 60 por ciento, un volumen de por lo menos 100 centímetros cúbicos y por lo menos dos dimensiones ortogonales de cuatro centímetros o más, preferentemente ocho cm o más y más preferentemente diez cm o más. Mover la pieza o piezas de la pared del molde para aumentar el volumen de la cavidad del molde para liberar presión alrededor de la mezcla de polímero espumable. Cuanto más rápido se mueva(n) la(s) pieza(s) de la pared del molde para incrementar el volumen de la cavidad del molde, más rápida será la caída de presión en la cavidad del molde. Las caídas de presión más rápidas son generalmente más deseables que las caídas de presión más lentas para iniciar más sitios de nucleación y, por ello, producir más y menores celdas en la espuma resultante. Deseablemente, mover la pared a una velocidad de 50 cm/s o más rápido, preferentemente 55 cm/s o más rápido, aún más preferentemente 60 cm/s o más rápido e incluso más preferentemente 65 cm/s o más rápido y aún más deseablemente 70 cm/s o más rápido al despresurizar la cavidad del molde. El volumen de la cavidad del molde se incrementa por lo menos a 100 centímetros cúbicos, siendo o llegando a ser dos dimensiones ortogonales de la cavidad del molde por lo menos cuatro centímetros. Deseablemente, la cavidad del molde tiene dos dimensiones ortogonales antes de liberar la presión en la cavidad del molde que son por lo menos cuatro centímetros, preferentemente que son ocho cm o más, más preferentemente 10 cm o más.

El procedimiento de la presente invención es particularmente valioso porque es fácilmente adaptable a un procedimiento semicontinuo para producir nanoespuma de polímero. Actualmente, los procedimientos de extrusión continua no son capaces de producir nanoespuma que tenga dimensiones de sección transversal tan grandes como el presente procedimiento. Los procedimientos discontinuos son costosos para la fabricación. El presente procedimiento se puede adaptar para ser un procedimiento semicontinuo para permitir la fabricación rentable de nanoespuma de gran dimensión. El procedimiento semicontinuo de la presente invención incluye preparar la mezcla espumable en un extrusor y dirigirla desde el extrusor hacia la cavidad del molde de un primer molde. El molde se puede sellar a continuación y realizar la formación de espuma mientras el extrusor dirige mezcla espumable a otras cavidades de molde de otros moldes o esperar hasta que se vacíe la cavidad de molde del primer molde.

Por ejemplo, el molde de la Figura 1 puede ser uno o una serie de moldes que se llenan con una composición de polímero espumable mediante un extrusor. La formación de espuma se puede producir usando el molde de la Figura 1 moviendo rápidamente la placa superior 20 y/o la pieza 40 de placa lateral con respecto a la placa 30 inferior para aumentar rápidamente el volumen de la cavidad 12 del molde. Una vez que se completa la formación de espuma, la pieza 40 de placa lateral, si aún no se alejó de la placa 30 inferior, se puede levantar de la placa 40 inferior, la espuma resultante se retira de la placa inferior y a continuación la pieza 40 de placa lateral se recoloca en una configuración de sellado contra la placa 30 inferior y la placa 20 superior se baja hacia la placa 30 inferior para que esté listo para llenarse de nuevo con composición de polímero espumable para otra formación de espuma. Este procedimiento se puede repetir con un solo molde o con múltiples moldes en serie o en paralelo para formar un procedimiento de formación de espuma semicontinuo capaz de preparar nanoespuma de gran dimensión. El procedimiento semicontinuo puede incluir cualquier número de moldes como se describe en el presente documento

que se usan en ciclo para fabricar nanoespuma, con el extrusor llenando una cavidad de molde tras otra y finalmente regresando a la primera cavidad de molde y rellenándola después de retirar la nanoespuma de polímero de esa cavidad de molde y continuando de la misma manera por todos los moldes en un ciclo repetitivo.

5 El procedimiento de la presente invención puede incorporar además una etapa de expansión secundaria después de la expansión en la cavidad del molde. Una expansión secundaria típicamente implica exponer la nanoespuma de polímero al calor, preferentemente vapor, para ablandar el polímero termoplástico de la nanoespuma y provocar que se expanda aún más. El procedimiento también puede estar libre de una etapa de expansión secundaria.

10 El procedimiento de la presente invención es único al preparar una mezcla de polímero espumable fuera de una cavidad de molde, introducir la mezcla de polímero espumable en la cavidad de molde sin experimentar nucleación, y a continuación nuclear y expandir la mezcla de polímero espumable dentro de la cavidad en forma de una nanoespuma de polímero única de gran volumen y dimensiones como se enseña aquí. "Espuma única" quiere decir una estructura de espuma unitaria preparada de una vez en oposición, por ejemplo, a un artículo de espuma que comprende múltiples espumas laminadas juntas, que tiene costuras entre capas de espuma. La espuma única es una estructura sin costuras que se prepara como un material único.

15 El procedimiento de la presente invención prepara de ese modo la espuma de la presente invención. La espuma de la presente invención es una nanoespuma obtenible del procedimiento de la presente invención y se caracteriza por ser una espuma única que tiene una porosidad de por lo menos 60 por ciento, un volumen de por lo menos 100 centímetros cúbicos y por lo menos dos dimensiones ortogonales de cuatro cm o más, preferentemente seis cm o más, más preferentemente ocho cm o más y lo más preferentemente 10 cm o más.

20 Preferentemente, la nanoespuma de la presente invención tiene un tamaño medio de celda de 500 nanómetros o menos. Determinar el tamaño medio de celda de una nanoespuma como el número medio de tamaño de celda usando el siguiente método. Preparar una sección transversal de la espuma de polímero mediante fractura criogénica de la nanoespuma. Examinar una porción representativa de la sección transversal mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en la que la porción representativa tiene dimensiones en un intervalo de dos micrómetros por dos micrómetros a veinte micrómetros por veinte micrómetros. Mida el tamaño de la celda (distancia a través de la celda, por ejemplo, diámetro) de 50-200 celdas aleatorias en la porción de la sección transversal. Determinar el valor medio de todos los tamaños medidos para obtener el tamaño medio de celda de la nanoespuma.

25 La porosidad de una espuma caracteriza el alcance del volumen hueco en la espuma. La espuma polimérica comprende una matriz polimérica que define dentro de ella múltiples celdas. El volumen de las celdas de una espuma corresponde al volumen hueco en la espuma. Determinar la porosidad de una espuma como un porcentaje (% de p) de la densidad de la espuma ( $\rho_f$ ) y la densidad del material de matriz de polímero (todo el material no hueco) de la espuma ( $\rho_m$ ) usando la siguiente ecuación:

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

30 Determinar la densidad del artículo de espuma polimérica ( $\rho_f$ ) mediante el método de Arquímedes del método ASTM D-1622-03. Deseablemente, los artículos de espuma polimérica de la presente invención tienen una densidad de espuma de menos de 0.4 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ), y pueden tener una densidad de 0.3  $\text{g/cm}^3$  o menos, 0.2  $\text{g/cm}^3$  o menos o incluso 0.18  $\text{g/cm}^3$  o menos.

### Ejemplos

40 Para cada uno de los ejemplos (Ej.) y ejemplos comparativos (Ej. Comp.), preparar espuma de polímero en el siguiente método general. Los valores específicos se encuentran en la Tabla 1, a continuación.

45 Proporcionar un molde como se ilustra y describe en general con respecto a la Figura 1. Controlar la posición de la placa superior y la pieza de la placa lateral de forma independiente usando sistemas de posicionamiento hidráulico controlados por ordenador. Las posiciones de la placa superior y la pieza de la placa lateral son rastreadas por ordenador mediante el uso de transformadores diferenciales lineales para traducir sus posiciones a señales digitales. El ordenador controla la posición de la placa superior y la pieza de la placa lateral de forma independiente con sistemas hidráulicos que comprenden una bomba hidráulica de pistón axial de volumen variable con un motor de 40 caballos de potencia y un acumulador de 5 galones para almacenar la energía necesaria para mover rápidamente la placa superior y la pieza de placa lateral para abrir la cavidad del molde. El puerto en la placa inferior se abre y se cierra mediante una compuerta accionada.

50 Proporcionar un polímero que comprende 60 por ciento en peso (% en peso) de un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de etilo y 40% en peso de un copolímero de estireno/acrilonitrilo que es 15% en peso de acrilonitrilo copolimerizado y que tiene un peso molecular promedio en peso de 118000 gramos por mol a un extrusor. El copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de etilo es 8,9% en peso de acrilato de etilo basado en el peso del polímero, tiene una temperatura de transición vítrea de 95.3 grados Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) y un índice de fluidez de 10 decigramos por minuto según la ASTM D1238 (3.8 kilogramos y 230 $^{\circ}\text{C}$  y está disponible comercialmente como "VM100" de Arkema.

## ES 2 797 055 T3

- 5 Preparar una mezcla espumable en un extrusor calentando primero el polímero en el extrusor para formar una masa fundida de polímero a 180°C. Introducir 25 partes en peso de dióxido de carbono por 100 partes en peso de polímero fundido a 180°C y a 56 megapascales (8000 libras por pulgada cuadrada) de presión y mezclar durante aproximadamente cuatro minutos dentro del extrusor. Enfriar la mezcla de dióxido de carbono/polímero durante 30 minutos y mientras aún está en el extrusor a una temperatura y presión suficientes para disolver el dióxido de carbono en el polímero. La temperatura para los Ejemplos 1-3 y el Ejemplo Comparativo A es 63°C y la temperatura para los Ejemplos 4-9 y el Ejemplo Comparativo B es 56°C. La presión está en un intervalo de 34.5 megapascales a 41.5 megapascales (5000-6000 libras por pulgada cuadrada).
- 10 Preparar el molde para recibir la mezcla espumable con el molde en la orientación de la Figura 1(a) con la cavidad del molde completamente sellada. Precalentar el molde a aproximadamente 60°C. Abrir el puerto en la placa inferior activando el accionador para abrir. Dirigir la mezcla de polímero espumable a la cavidad del molde a través del puerto mientras se mueve la placa superior para incrementar el volumen de la cavidad del molde mientras se mantiene una presión suficiente sobre la mezcla de polímero espumable para mantener el agente de expansión completamente disuelto, preferentemente mientras se mantiene una presión de por lo menos 690 kilopascales por encima de la presión necesaria para mantener el agente de expansión completamente disuelto (ver presiones en la Tabla 1). La cavidad del molde cuando está llena tiene unas dimensiones de 10.16 cm por 10.16 cm por un cm de alto. Una vez que la cavidad del molde está llena, cerrar el puerto activando el accionador para cerrar, sellando la cavidad del molde.
- 15 Para los Ejemplos 1-9, equilibrar la mezcla de polímero espumable en la cavidad del molde durante diez minutos a una presión superior a 31 megapascales (4500 libras por pulgada cuadrada).
- 20 Para los ejemplos comparativos A y B, mover lentamente la placa de la punta para aliviar la presión en la cavidad del molde a 16.9 megapascales y 23.2 megapascales respectivamente y permitir que la mezcla espumable se equilibre a esa presión durante diez minutos. Se espera que la nucleación comience en la mezcla espumable durante este tiempo.
- 25 Después de que la mezcla espumable se equilibra, liberar rápidamente la presión en la cavidad del molde separando hidráulicamente la placa superior y la pieza de la placa lateral simultáneamente de la placa inferior de modo que la placa superior se mueva a una velocidad superior a 45 cm/s. Detener el movimiento de la placa superior cuando esté aproximadamente 8.8 cm por encima de la placa inferior. La mezcla espumable se expande rápidamente en forma de espuma de polímero tras la liberación rápida de la presión de la cavidad del molde. Notablemente, la espuma se expande en todas las dimensiones y, por lo tanto, las dimensiones de la espuma resultante exceden las de la cavidad del molde.
- 30 Para el Ejemplo 9, tratar posteriormente la nanoespuma de polímero obtenida del molde sumergiendo la espuma durante tres minutos en un baño de agua a 60°C.
- 35 Caracterizar el polímero resultante determinando la porosidad, el tamaño medio de celda, las dimensiones de la sección transversal (sección transversal en el plano de la placa superior e inferior) y el volumen. Los resultados están en la Tabla 1.



Tabla 1

Muestra	Temperatura de la cavidad del molde (°C)	Presión en el molde (MPa)	Presión en el molde requerida para disolver totalmente el agente de expansión (MPa)	Velocidad de la placa superior y la pieza de placa lateral durante la despresurización (cm/s)	Porosidad (%)	Tamaño medio de celda (nm)	Volumen de espuma (cm <sup>3</sup> )	Dimensiones de la sección transversal de espuma (cm)
Ej. Comp. A	62	16.9	27.6	62	83	11300	405	14.5 x 14.5
Ej. 1	62	35.5	27.6	62	73	530	304	13 x 13
Ej. 2	62	33.0	27.6	62	73	790	293	13 x 13
Ej. 3	62	35.5	27.6	62	74	950	304	13 x 13
Ej. Comp. B	54	23.3	22.8	62	75	4276	320	14 x 14
Ej. 4	54	34.3	22.1	62	71	564	292	13.5 x 13.5
Ej. 5	54	35.5	22.8	62	72	481	304	13.5 x 13.5
Ej. 6	54	35.5	22.8	62	72	449	298	13.5 x 13.5
Ej. 7	54	40.5	22.1	74	71	720	293	14 x 14
Ej. 8	54	40.5	22.8	74	71	592	298	14 x 14
Ej. 9	54	40.5	22.8	74	78	612	397	16 x 16.5

- 5 Los ejemplos comparativos (Ej. Comp.) A y B ilustran el efecto de lo que sucede cuando ocurre la nucleación en la mezcla de polímero espumable antes de que la liberación repentina de presión inicie la formación de espuma. Los Ej. Comp. A y B experimentaron una reducción de la presión hasta una presión inferior a 690 kilopascasles más alta que la necesaria para mantener el agente de expansión completamente disuelto en el polímero. Como resultado, se espera que el agente de expansión se haya nucleado durante ese tiempo. Tal "prenucleación" da como resultado celdas de tamaño micrométrico en lugar de celdas de tamaño nanométrico. Por el contrario, cada uno de los Ejemplos 1-9 evitó la prenucleación al mantener una presión suficiente para mantener el agente de expansión completamente disuelto en el polímero hasta liberar repentinamente la presión para iniciar la formación de espuma. Cada uno de los Ejemplos 1-9 tiene celdas de tamaño submicrométrico y se puede considerar nanoespuma.
- 10 El procedimiento de la presente invención también permite la formación de espuma única que tiene un volumen superior a 100 cm<sup>3</sup> y una dimensión de sección transversal superior a 10 cm x 10 cm, como ilustra cada uno de los ejemplos.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar nanoespuma que comprende las siguientes etapas:
  - 5 a. proporcionar un molde (10) que tiene una cavidad (12) del molde definida por las paredes del molde, comprendiendo las paredes del molde por lo menos tres piezas que forman un recinto cerrado alrededor de la cavidad del molde, mientras que por lo menos una pared es móvil con respecto a las otras paredes, en el que las tres piezas son la placa (20) superior y la placa inferior (30) opuestas y las placas (40) laterales orientadas de tal manera que las placas laterales se extienden entre las placas superior e inferior, teniendo el molde (10) además un puerto (32) sellable que proporciona acceso a la cavidad (12) del molde cuando está abierto y sella la cavidad del molde cuando está cerrado;
  - 10 b. proporcionar una mezcla de polímero espumable que comprende un polímero y un agente de expansión, en el que el polímero se selecciona de un grupo que consiste en copolímeros de estireno y acrilonitrilo y polímeros de acrilato, y la mezcla de polímero espumable está a una temperatura y presión en la que a la temperatura la presión es por lo menos de 690 kilopascales por encima de la presión necesaria para disolver completamente el agente de expansión en el polímero;
  - 15 c. introducir la mezcla de polímero espumable en la cavidad (12) de molde del molde (10) mientras se mantiene una temperatura y presión, en el que a la temperatura la presión es por lo menos de 690 kilopascales por encima de la presión necesaria para disolver completamente el agente de expansión en el polímero y controlar la presión controlando la velocidad combinada de introducción de la mezcla de polímero espumable en la cavidad (12) del molde y movimiento de una pared del molde para incrementar el volumen de la cavidad del molde; y
  - 20 d. liberar la presión alrededor de la mezcla de polímero espumable moviendo por lo menos una pieza de la pared del molde a una velocidad de por lo menos 45 centímetros por segundo para incrementar el volumen dentro del molde (10) provocando por ello que la mezcla de polímero espumable se expanda en forma de una nanoespuma que tiene un porosidad de por lo menos 60 por ciento, un volumen de por lo menos 100 centímetros cúbicos y por lo menos dos dimensiones ortogonales de cuatro centímetros o más.
- 25 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el molde (10) en la etapa (a) se caracteriza además por el hecho de que las placas (40) laterales son una sola pieza que se coloca encima y se sella contra la placa (30) inferior y la placa (20) superior encaja dentro y se sella contra las placas laterales siendo móvil dentro de las placas laterales y en el que la placa superior se mueve dentro de las placas laterales para incrementar el volumen de la cavidad del molde durante la introducción de la mezcla de polímero espumable en la cavidad (12) del molde en la etapa (c).
- 30 3. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, caracterizado además por liberar la presión en la etapa (d) moviendo secuencialmente la placa (20) superior con relación a las placas (40) laterales y a continuación moviendo las placas laterales con relación a la placa (30) inferior para dejar la espuma resultante sobre la placa inferior libre de las placas laterales y la placa superior.
- 35 4. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, caracterizado además por el hecho de que el agente de expansión consiste en dióxido de carbono.
5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, caracterizado además por el hecho de que la cavidad (12) del molde tiene dos dimensiones ortogonales antes de la etapa (d) que son cada una de por lo menos cuatro centímetros.
- 40 6. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la mezcla de polímero espumable se proporciona en la etapa (b) desde un extrusor que dirige la mezcla de polímero espumable hacia la cavidad (12) del molde en la etapa (c) a través de una válvula (34) de compuerta de manera semicontinua por lo que las etapas (b), (c) y (d) se repiten en un ciclo con una etapa adicional (e) de retirar la nanoespuma de la cavidad del molde después de la etapa (d) en el ciclo.
- 45 7. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, que se caracteriza además por tener una etapa posterior a la expansión después de la etapa (d) en la que la espuma resultante se expone al calor y opcionalmente al vapor para expandirse adicionalmente.

Figura 1

