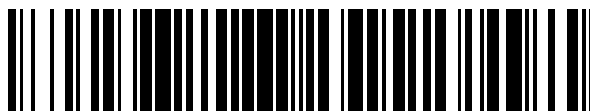


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 420**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08744551 .6**
96 Fecha de presentación: **28.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2129710**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54 Título: **Agentes de expansión de hidrofluoropropeno para poliestireno**

30 Prioridad:
29.03.2007 US 908762 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.03.2012

73 Titular/es:
ARKEMA, INC.
2000 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA 19103, US

72 Inventor/es:
VAN HORN, Brett, L.;
ELSHEIKH, Maher, Y.;
CHEN, Benjamin B. y
BONNET, Philippe

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 420 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

Agentes de expansión de hidrofluoropropeno para poliestireno.

Sumario de la Invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de agente de expansión que comprenden la hidroolefina halogenada insaturada 3,3,3-trifluoropropeno (HFO 1243zf o TFP), sola o en combinación con materiales compatibles usados en la preparación de composiciones de espuma termoplástica. Las composiciones de agente de expansión de HFO 1243zf son útiles ya que proporcionan una plastificación suficiente para permitir la producción de espumas aislantes de baja densidad con factor k mejorado.

Antecedentes de la Invención

10 Los HFC, que son compuestos que no agotan la capa de ozono, se han identificado como agentes de expansión alternativos a los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) en la producción de espumas termoplásticas. Sin embargo, se ha encontrado que puede ser más difícil procesar espumas termoplásticas que se expanden con HFC que con CFC o HCFC. Pongamos por caso, en la producción de espuma de poliestireno extruida (XPS), el HFC-134a (tetrafluoroetano) y el HFC-125 (pentafluoroetano) tienen una solubilidad limitada y una presión
15 de desgasificación superior en la resina termoplástica que bien el CFC-12 (diclorodifluorometano) o bien el HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano). Esto requiere que los sistemas de extrusión de espumas se hagan funcionar a una presión superior para mantener el agente de expansión en solución y evitar la desgasificación prematura antes de la boquilla. La presión de desgasificación superior hace a la espumación más difícil de controlar y la presión de funcionamiento superior puede ser demasiado alta para algunos sistemas de extrusión.

20 Aunque los HFC no agotan el ozono estratosférico, muchos HFC tienen potenciales de calentamiento global (GWP) relativamente altos en comparación con agentes de expansión de gases atmosféricos como dióxido de carbono (CO₂) y nitrógeno (N₂).

El uso de hidrofluoroolefinas en general en composiciones de agente de expansión se ha divulgado en referencias que incluyen la Publicación de Pat. de EE. UU. 2004089839, la Publicación de Pat. de EE. UU. 2004119047, WO
25 2004/037913 y la Publicación de Pat. de EE. UU. 2007100010. Sin embargo, las ventajas y los beneficios específicos de usar TFP como un agente de expansión en resinas termoplásticas no se han divulgado. Se descubrió que mientras que algunos de los compuestos listados en las fórmula genéricas dadas para las hidrofluoroolefinas en estas referencias pueden ser eficaces en composiciones de agente de expansión para la producción de espumas termoplásticas de baja densidad, otros no lo son. Para los expertos en la técnica, se entiende que casi cualquier material volátil con una solubilidad apreciable en una resina termoplástica puede proporcionar alguna actividad de agente de expansión y reducir la densidad de un producto de resina termoplástica. Sin embargo, los expertos en la técnica saben que la dificultad está en encontrar agentes de expansión que sean capaces de producir productos espumados con características útiles. La presente invención se dirige hacia el descubrimiento de que el TFP es un agente de expansión particularmente eficaz para espumas termoplásticas incluyendo espumas de poliestireno
30 extruidas. Los agentes de expansión de TFP pueden producir espumas termoplásticas de celdillas cerradas de baja densidad con un tamaño de celdilla controlable que sean útiles como espumas de aislamiento térmico.

WO 2004/037913 y la Publicación de Pat. de EE. UU. 2004119047 divulgan una fórmula genérica para HFO que incluye TFP pero muestran que se prefieren fluoropropenos que contienen flúor adicional, específicamente tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos, y se prefieren aún más HFO-1234ze, HFO-1234yf y HFO-1225ye, y cualesquiera estereoisómeros de los mismos. No hay ninguna divulgación de ninguna ventaja de usar TFP. Los presente inventores han descubierto que HFO-1234ze, HFO- 1234yf y HFO-1225ye tienen una solubilidad inferior en resina de poliestireno que el TFP y por lo tanto no se espera que sean agentes de expansión tan eficaces para el poliestireno. Se sabe que la solubilidad de un agente de expansión en la resina termoplástica es crítica para determinar su potencial para el uso en la producción de espumas de baja densidad. La solubilidad determina la
40 cantidad de agente de expansión que puede incorporarse en la resina, lo que a su vez es crucial para determinar el grado de reducción de densidad alcanzable. Estas referencias también divulgan que el TFP puede no ser adecuado para muchas aplicaciones debido a su inflamabilidad. Sin embargo, los inventores de la presente invención han encontrado que el TFP es adecuado para aplicaciones a espumas termoplásticas, particularmente de poliestireno.

La Publicación de Pat. de EE. UU. 2007100010 divulga composiciones de agente de expansión que comprenden componentes de una fórmula genérica para hidrofluorocarbonos insaturados o hidrofluoroolefinas junto con una lista
50 adicional de hidrofluorocarbonos insaturados. Sin embargo, los ejemplos que demuestran el uso de estas formulaciones como agentes de expansión en espumas de resina termoplástica y poliestireno solo dan condiciones de funcionamiento típicas para un procedimiento de extrusión de espuma familiar para el experto en la técnica. No hay ejemplos reales de espumación con extrusión usando hidrofluoroolefinas. Por otra parte, no hay mención de agentes de expansión específicos para el uso. Los ejemplos reales de espumación que se dan se limitan a espumas termoestables tales como poliuretano o poliisocianato y demuestran el uso de HFO de cadena más larga en las que el enlace insaturado no está en un carbono terminal, incluyendo 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno (HFO-1438mzz) y 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzz). Los expertos en la técnica saben que un agente de

expansión eficaz para sistemas de espumación de poliuretano no será necesariamente eficaz en sistemas de espumación termoplásticos.

5 La Publicación de Pat. de EE. UU. 2006243944 divulga numerosas composiciones que comprenden combinaciones de materiales que incluyen una combinación de TFP y al menos otro compuesto seleccionado de una lista específica que incluye numerosos HFC e hidrocarburos. Las combinaciones se describen como útiles para una variedad de usos incluyendo el uso como agentes de expansión. No hay una divulgación específica del uso de TFP para la espumación de termoplásticos, ni hay ejemplos de TFP en las formulaciones de agente de expansión divulgadas. Por otra parte, no se divulgan formulaciones para producir composiciones de resina expandibles, y no se divulgan composiciones de agente de expansión útiles para la espumación. Muchas composiciones cubiertas por la amplia divulgación no son adecuadas para producir espumas de celdillas cerradas de baja densidad.

10 La Pat. de EE. UU. 6.858.571 y WO 2004/037752 divulgan composiciones similares a azeótropos que contienen pentafluoropropeno (HFO-1225) y un segundo fluido del grupo que consiste en 3,3,3-trifluoropropeno ("HFO-1243zf"), 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno ("HFO-1234ze") y combinaciones de dos o más de los mismos. Se menciona el uso de estos azeótropos como agentes de expansión. Sin embargo, estas referencias no muestran composiciones preferidas para la espumación de termoplásticos, y muchas de las composiciones divulgadas no serán tan útiles como agentes de expansión particularmente para el poliestireno debido al alto contenido de HFO-1225, que los presentes inventores encontraron que era un agente de expansión particularmente bueno para el poliestireno. Estas referencias no divulgan el valor particular del TFP como un agente de expansión ni los beneficios del TFP sobre el HFO-1225 en términos de solubilidad y por lo tanto capacidad para alcanzar una densidad inferior de la espuma. Por otra parte, no divulgan que el TFP sea útil como un agente de expansión en ausencia de HFO-1225, ya que esta referencia es específica para composiciones que incluyen HFOs-1225; en la presente invención se descubrió que el TFP es un agente de expansión particularmente útil para espumas termoplásticas bien por sí mismo o bien en combinación con otros coagentes de expansión y codisolventes.

25 La Pat. de EE. UU. 5.205.956 divulga el uso de vinilfluoroalcanos de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n-\text{F}_{(2n+1)}$, donde n es un número entero de 1 a 6, en formulaciones de agente de expansión para reemplazar CFC-11 y/o CFC-12. Para el reemplazo de CFC-11 y CFC-113, n es preferiblemente de 3 a 6, y para el reemplazo de CFC-12 n es preferiblemente de 1 a 3. Los ejemplos divulgan vinilfluoroalcanos de punto de ebullición superior más largos, incluyendo vinilperfluoro-n-butano y vinilperfluoro-n-hexano, en formulaciones de agente de expansión para la espumación de poliuretano. Los presentes inventores encontraron que los vinilfluoroalcanos preferidos divulgados para reemplazar CFC-12 en poliestireno, a saber cuando $n = 2$ y 3 , tienen una solubilidad muy baja en resina de poliestireno y por lo tanto no se predice que sean agentes de expansión eficaces para poliestireno. Esto es inesperado ya que el TFP tiene un punto de ebullición muy inferior que los otros vinilfluoroalcanos y por lo tanto se predice que tienen una solubilidad inferior en la resina. Por otra parte, según se explicaba por Sanchez y Rogers (1990) "Solubility of gases in polymers" Pure Appl Chem 62(11):2107-2114, se espera que en una serie homóloga de gases, tales como alcanos, la solubilidad se incremente con el tamaño o la longitud crecientes. Según se menciona, los inventores descubrieron que este no era el caso con el TFP entre los vinilfluoroalcanos probados.

Los ejemplos de la patente se limitan a la fabricación de espuma de poliuretano. No se proporcionan ejemplos de fabricación de una espumación de termoplástico.

40 La Pat. de EE. UU. 4.085.073 divulga composiciones de agente de expansión que contienen clorofluorometano, bromoclorodifluorometano y mezclas de los mismos. Solos o con pequeñas cantidades de otros compuestos carbonados que contienen halógeno como agentes de expansión. La patente menciona TFP, junto con una lista de otros compuestos halogenados como posibles diluyentes. No se divulga el uso de TFP como un agente de expansión por sí mismo o como una fracción significativa de la formulación de agente de expansión.

45 GB 950.876 divulga un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano. Describe que cualquier hidrocarburo saturado o insaturado halogenado adecuado que tenga un punto de ebullición por debajo de 150°C , preferiblemente por debajo de 50°C , puede usarse como en agente de expansión. El TFP está entre los hidrocarburos halogenados listados; sin embargo, los ejemplos emplean todos CFC-11 como el agente de expansión. No hay una divulgación relacionada con agentes de expansión para la espumación de termoplásticos.

50 Históricamente, los compuestos clorofluorocarbonados (CFC), tales como CFC-12 (difluorodichlorometano) y CFC-11 (trichlorofluorometano), y los compuestos hidrocloreofluorocarbonados (HCFC), tales como HCFC-22 (clorodifluorometano), HCFC-141b (1,1-cloro-1-fluoroetano) y HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), eran agentes de expansión preferidos para la producción de espumas termoplásticas tales como espuma de poliestireno extruida (XPS). Sin embargo, debido a los problemas con los compuestos que agotan la capa de ozono y con la adopción del Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono estratosférica, hay una necesidad de identificar compuestos que no agoten la capa de ozono para reemplazar los agentes de expansión de CFC y HCFC que agotan la capa de ozono. La industria de los fluorocarbonos tuvo éxito en el desarrollo de nuevas alternativas tales como HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-32 (difluorometano) o HFC-152a (1,1-difluoroetano) en composiciones de agente de expansión para la espumación de termoplásticos.

Aunque los HFC no agotan el ozono estratosférico, generalmente tienen todavía un alto potencial de calentamiento global (GWP). La preocupación sobre el cambio climático y el calentamiento global ha incrementado la importancia de desarrollar compuestos que no agoten la capa de ozono con bajo GWP que sean útiles en composiciones de agente de expansión para la espumación de termoplásticos.

- 5 Por otra parte, en la producción de espuma aislante se desea tener un producto espumado de baja densidad que mantenga un alto valor de R (valor aislante) a largo plazo. Aunque el HFC-134a puede proporcionar un valor de R a largo plazo, no es suficientemente soluble en poliestireno para producir un producto de espuma con la misma densidad baja que cuando se usan HCFC-142b o CFC-12. HFC-134a también tiene una densidad de nucleación muy alta de modo que las espumas producidas con él tienden a tener una estructura de celdillas muy finas, lo que
10 no se desea en todas las aplicaciones. Pueden producirse HFC-152a y HFC-32 para producir espumas de densidad inferior con tamaños de celdilla mayores que con HFC-134a pero sus altas difusividades en poliestireno darán como resultado espumas que envejecen más rápidamente y no poseen el mismo valor de R a largo plazo.

Descripción Detallada de la Invención

- 15 La presente invención se refiere al uso de agentes de expansión con un agotamiento insignificante de la capa de ozono y bajo GWP basados en la hidroolefina halogenada insaturada 3,3,3-trifluoropropeno (HFO 1243zf o TFP), particularmente aquellas combinaciones de agentes de expansión que contienen una fracción significativa o son predominantemente TFP. La presente invención divulga composiciones de agente de expansión y resina espumable útiles para la producción de espumas con densidad disminuida y factor k mejorado que pueden usarse como espumas aislantes, donde la composición de agente de expansión proporciona un grado adecuado de plastificación que es necesario para producir espumas utilizables.
20

- Realizaciones preferidas de esta invención son composiciones de agente de expansión predominantemente de la hidroolefina halogenada insaturada 3,3,3-trifluoropropeno (HFO 1243zf o TFP), sola o en combinación. El agente de expansión predominantemente de 3,3,3-trifluoropropeno puede añadirse a poliestireno que ha de formarse como espuma en cantidades de 1 pph a 100 pph (partes por ciento con respecto a la resina), preferiblemente de 2 pph a 40 pph, más preferiblemente de aproximadamente 3 pph a 25 pph, y aún más preferiblemente de 4 pph a 15 pph de la composición de agente de expansión con respecto a la resina.
25

- Los inventores descubrieron que el 3,3,3-trifluoropropeno (TFP o HFO-1243zf) es un agente de expansión inesperadamente bueno para poliestireno. El TFP tiene ODP y GWP insignificantes, buen perfil de toxicidad preliminar y propiedades de aerosol deseables para la espumación. Se descubrió que el TFP tiene una solubilidad inesperadamente alta y baja difusividad en poliestireno, haciéndolo un agente de expansión particularmente atractivo para la producción de espuma de poliestireno extruida. Por otra parte, se descubrió que el TFP tiene una densidad de nucleación muy inferior que el HFC-134a cuando se usa en la espumación de poliestireno. Esto permite el control de la estructura de las celdillas de la espuma cuando se usa TFP como un agente de expansión al ajustar el nivel de cualquier agente de nucleación usado, tal como talco.
30

- 35 La importancia de la solubilidad del agente de expansión físico para determinar su potencial para el uso en la espumación de polímeros es bien conocida y está bien documentada en la bibliografía, incluyendo, entre otros: Daigneault LE, et ál. (1998) "Solubility of Blowing Agents HCFC-142b, HFC 134a, HFC 125 and Isopropanol in Polystyrene" J Cell Plast 34:219-230. Vachon C (2005) "Research on Alternative Blowing Agents" en Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development. R Gendron, ed. CRC Press. Gorski RA, et ál. (1986) "Physical Properties of Blowing Agent Polymer Systems-1. Solubility of Fluorocarbon Blowing Agents in Thermoplastic Resins" J Cell Plast 22:21-52. El agente de expansión debe ser suficientemente soluble en la resina a temperaturas y presiones de procesamiento para ser incorporado en la resina en una cantidad suficiente para alcanzar la densidad de espuma buscada.
40

- También se ha mostrado que las propiedades físicas del agente de expansión y el polímero dominan la solubilidad del agente de expansión, representando las interacciones entre el agente de expansión y el polímero un papel secundario. Como tal, se ha observado que la solubilidad de diferentes agentes de expansión en una resina habitualmente marcha con el punto de ebullición del agente de expansión integrante puro o con la inversa de la presión de vapor del componente puro (ya que la presión de vapor tiende a disminuir con el punto de ebullición normal creciente). Referencias ejemplares incluyen: Daigneault LE, et ál. (1998) "Solubility of Blowing Agents HCFC-142b, HFC 134a, HFC 125 and Isopropanol in Polystyrene" J Cell Plast 34:219-230. Vachon C (2005) "Research on Alternative Blowing Agents" en Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development. R Gendron, ed. CRC Press. Sato Y, et ál. (2000) "Solubility of Hydrofluorocarbon (HFC-134a, HFC-152a) and Hydrochlorofluorocarbon (HCFC-142b) Blowing Agents in Polystyrene" Polym Eng Sci 40:1369-1375. Se encontró que el TFP tenía una solubilidad inesperadamente alta y buena capacidad de espumación con poliestireno en comparación con otros compuestos relacionados, a saber los propanos fluorados, tales como HFO-1225ye y HFO-1234ze, y los vinilfluoroalcanos de punto de ebullición superior.
55

La difusividad del agente de expansión en la resina termoplástica no solo representará un papel en el proceso de espumación sino que también es crucial para cómo envejecerá el producto espumado. Para espumas termoaislantes de celdillas cerradas, es importante que el agente de expansión tenga una difusividad muy baja en el polímero a fin

de permanecer en el gas de la celdilla para proporcionar un comportamiento de aislamiento a largo plazo. Si el agente de expansión tiene alta permeabilidad desde la espuma (el llamado agente de expansión "fugitivo"), la espuma envejecerá rápidamente y perderá su comportamiento termoaislante. Esta es una desventaja de usar HFC-152a (1,1-difluoroetano), HCFC-22 (clorodifluorometano) o dióxido de carbono para la producción de espuma de poliestireno termoaislante (véase Vo C (2004) "An Evaluation of the Thermal Conductivity of Extruded Polystyrene Foam Blown with HFC-134a or HCFC-142b" J Cell Plast 40:205-228). Se encontró que el TFP tenía una conductividad térmica y una difusividad en poliestireno del orden de las de HCFC-142b o HFC-134a y por lo tanto debe ser útil para producir una espuma de celdillas cerradas de baja densidad con buen comportamiento aislante a largo plazo. Esta es una ventaja sobre HFC-134a o HFC-152a en los que generalmente hay que llegar a un compromiso entre la densidad y el valor de R, ya que 134a no es suficientemente soluble para generar la espuma de densidad inferior y 152a es demasiado emisor para proporcionar un buen valor de R a largo plazo.

También se descubrió que el TFP proporciona algún control sobre el tamaño de las celdillas cuando se espuma poliestireno. En contraste, se sabe que con HFC-134a es difícil producir espuma de baja densidad con tamaño de celdilla grande debido a un alto potencial de nucleación (tal como se muestra en Vachon (2005)). El control sobre la celdilla y la capacidad de producir espumas con un tamaño de celdilla mayor que el observado frecuentemente con espumas expandidas con HFC-134a es importante para alcanzar un equilibrio entre las propiedades aislantes y las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la compresión (véase Such KW, Paquet AN (2003) "Rigid Polystyrene Foams and Alternative Blowing Agents" en Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers. J Scheirs, DB Priddy, ed. John Wiley & Sons). Se encontró que el TFP es útil para producir espumas aislantes de celdillas cerradas con tamaño de celdilla mejorado sobre espumas expandidas con HFC-134a.

Las composiciones de agente de expansión de 3,3,3-trifluoropropeno de la presente invención pueden combinarse con coagentes de expansión y/o aditivos tales como hidrocarburos, alcanos saturados halogenados, alcanos insaturados halogenados, hidrofluoroéter (HFE), cetonas, fluorocetonas, gases atmosféricos, gases inertes, dióxido de carbono, formiato de metilo, alcoholes, trans-1,2-dicloroetileno, CF_3SCF_3 , agua o mezclas de los mismos.

El alcano saturado halogenado puede ser un hidrofluorocarbono (HFC) tal como HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-134 (1,1,2,2-tetrafluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-152 (1,2-difluoroetano), HFC-32 (difluorometano), HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano), HFC-143 (1,1,2-trifluoroetano), fluoretano, HFC-236fa (1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano), HFC-236ea, HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano), HFC-125 (pentafluoroetano), HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano), HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) y mezclas de los mismos.

La HFO puede ser HFO-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno), HFO-1225zc (1,1,3,3,3-pentafluoropropeno), HFO-1438mzz (1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno), HFO-1336mzz (1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno) y mezclas de las mismas. La HCFO puede ser HCFO-1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno), HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno), propenos diclorofluorados y mezclas de los mismos.

El hidrocarburo puede ser un hidrocarburo C3 a C6 tal como ciclopentano, pentano normal, neopentano, isopentano, isobutano, butano normal o mezclas de los mismos. El gas atmosférico puede ser nitrógeno. El gas inerte puede ser helio, argón y mezclas de los mismos. El alcohol puede ser etanol, isopropanol, propanol, metanol, butanol, etilhexanol y mezclas de los mismos.

Aditivos para espumas adicionales tales como colorantes, pigmentos, agentes controladores de las celdillas, cargas, antioxidantes, adyuvantes de la extrusión, agentes estabilizantes, agentes antiestáticos, pirorretardantes, agentes atenuadores de la radiación IR, aditivos térmicamente aislantes, plastificantes, modificadores de la viscosidad, modificadores frente a los impactos, resinas de barrera para gases, negro de carbono, tensioactivos y mezclas de los mismos pueden añadirse a la resina espumable para ser parte de la espuma.

EJEMPLOS

EJEMPLOS 1 - 10: Solubilidad y Difusividad de Gases en Poliestireno

La solubilidad y la difusividad de gases en resina de poliestireno se midió usando cromatografía de gases inversa en columna capilar (cc-IGC) según se describe en: Hadj Romdhane, Ilyess (1994) "Polymer-Solvent Diffusion and Equilibrium Parameters by Inverse Gas-Liquid Chromatography" PhD Dissertation, Dept. of Chem. Eng., Penn State University y Hong SU, Albouy A, Duda JL (1999) "Measurement and Prediction of Blowing Agent Solubility in Polystyrene at Supercritical Conditions" Cell Polym 18(5):301-313.

Una columna capilar de GC de 15 m de largo y 0,53 mm de diámetro se preparó con un revestimiento pelicular interno de poliestireno de 3 micras de grosor. La columna se instaló en un Hewlett Packard 5890 Series II Gas Chromatograph con detector ionizador a la llama. Los perfiles de elución para los gases que se probaban se analizaron de acuerdo con el método esbozado en la referencia, usando metano como el gas de referencia. Los resultados dan el coeficiente de difusión del gas a través del polímero, D_p , y la solubilidad del gas en el polímero en términos del coeficiente de partición, K, que es la relación de la concentración del gas en la fase de polímero a la concentración en la fase de vapor. Como tal, cuanto mayor sea el valor de K para un gas particular en la resina,

mayor es su solubilidad en esa resina.

La Tabla 1 muestra los valores del coeficiente de partición y la difusividad para varios gases en poliestireno a 140°C. Los ejemplos comparativos 1 - 4 muestran la solubilidad y la difusividad de HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) y HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano) en poliestireno (PS). Los ejemplos 5 - 9 muestran la solubilidad y la difusividad de HFO-1243zf (3,3,3-trifluoropropeno), HFO-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno), HFO-1345zfc (3,3,4,4,4-pentafluorobut-1-eno), (E)-HFO-1336 ((E)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno) y HFO-1447 (3,3,4,4,5,5,5-heptafluoropent-1-eno).

Para los ejemplos 9 - 11, los tiempos de elución de GC para HFO-1345zfc, (E)-HFO-1336 y HFO-1447 eran tan cercanos a los del compuesto de referencia, metano, que los valores para K y Dp no podían calcularse. Esto es característicos de compuestos con una solubilidad muy baja en la fase estacionaria de la columna, en este caso poliestireno.

TABLA 1: Coeficiente de Partición y Difusividad de Gases en Poliestireno a 140°C mediante Cromatografía de gases Inversa

Ejemplo	Gas	Pe (°C)	Mw (g/mol)	K	Dp (cm ² /s)
1	HCFC-142b	-9,8	100,49	1,249	2,61 E-08
2	HFC-152a	-24,1	66,05	0,734	9,49E-08
3	HFC-134a	-26,1	102,02	0,397	3,40E-08
4	HFC-143a	-47,2	84,04	0,29	> 3 E-08
5	HFO-1243zf	-22	96,05	0,544	2,95E-08
6	HFO-1234ze	-16	114,04	0,423	3,09E-08
7	HFO-1225ye	-18	132,03	0,312	2,44E-08
8	HFO-1234yf	-28,5	114,04	0,275	> 2 E-08
9	HFO-1345zfc	5	146,06	-	-
10	(E)-HFO-1336	8,5	164,05	-	-
11	HFO-1447	32	196,07	-	-

Se encontró que la solubilidad de HFO-1243zf en poliestireno era mayor que la de HFC-134a o las otras HFO probadas aun cuando HFO-1243zf tenga un punto de ebullición inferior que HFO-1234ze, HFO-1225ye, HFO-1345zfc, (E)-HFO-1336 o HFO-1447. Esto es inesperado ya que se sabe que para compuestos relacionados se espera que la solubilidad de los gases en la resina marche con el punto de ebullición de modo que los gases con un punto de ebullición inferior también presenten menores solubilidades en la resina. Este comportamiento se muestra con los Ejemplos Comparativos 2 - 4 ya que la solubilidad de esos HFC en poliestireno disminuye con el punto de ebullición decreciente. Por otra parte, la difusividad de 1243zf en poliestireno es muy baja, y se encontró que era similar a la de 142b y 134a. Esto indica que HFO-1243zf es un agente de expansión preferido para poliestireno debido a su buena solubilidad y puede proporcionar un valor de R a largo plazo debido a su baja difusividad.

EXTRUSIÓN DE ESPUMA

EJEMPLOS 12 - 31

Se produjo espuma de poliestireno extruida usando una extrusora de dos tornillos contrarrotativos con diámetros internos del cuerpo de 27 mm y una longitud del cuerpo de 40 diámetros. El diseño de los tornillos era adecuado para aplicaciones de espumación. La presión en el cuerpo de la extrusora se controló con la bomba de engranajes y se fijó lo suficientemente alta de modo que el agente de expansión se disolviera en la extrusora. La boquilla de la extrusora para la mayoría de los ejemplos era una boquilla de ranura de borde ajustable con una anchura del hueco de 6,35 mm. Para los ejemplos 12 a 14, la boquilla era una boquilla para hilo de 2 mm de diámetro con una longitud del saliente de 1 mm. Se usaron dos clases de poliestireno de uso general para los ensayos de extrusión y se alimentaron a la extrusora a velocidades bien de 2,27 o bien de 4,54 kg/h (5 o 10 lb/h). Los agentes de expansión se bombearon en la masa fundida de resina de poliestireno a una velocidad controlada usando bombas de aporte de alta presión. En la extrusora, el agente de expansión se mezcla y se disuelve en la masa fundida de resina para producir una composición de resina expansible. La composición de resina expansible se enfría hasta una

temperatura de espumación apropiada y a continuación se extruye desde la tobera donde la caída en la presión inicia la espumación. En algunos ejemplos, se usó talco como un agente de nucleación y se premezcló con poliestireno para formar una mezcla madre de 50% en peso de talco en poliestireno. Cuentas de esta mezcla madre se mezclaron con pellas de poliestireno para alcanzar el % en peso deseado en cada experimento.

5 Un detector de halocarburos portátil se usó para verificar que no había pérdidas significativas de agente de expansión desde la extrusora, tales como desde la compuerta de alimentación de resina, alrededor del inyector o las compuertas del transductor de presión, en las aletas del adaptador, etc. Las pérdidas significativas de agente de expansión desde la extrusora darán como resultado incertidumbre en la formulación o sobreestimación de la cantidad de agente de expansión añadida. En ninguno de los ejemplos se detectaba pérdida de agente de expansión.

10 La densidad, el contenido de celdillas abiertas y el tamaño de las celdillas se midió para muestras de espuma recogidas durante cada prueba. La densidad se midió de acuerdo con ASTM D792, el contenido de celdillas abiertas se midió usando picnometría de acuerdo con ASTM D285-C y el tamaño de las celdillas se midió al promediar los diámetros de las celdillas a partir de micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) de superficies de fractura de la muestra de espuma. Las imágenes de SEM también se usan para observar la estructura de las celdillas y verificar cualitativamente el contenido de celdillas abiertas. La Tabla 2 muestra datos para los ejemplos 12 a 31, incluyendo la carga de cada agente de expansión en la formulación, la velocidad de alimentación de la resina, el índice de flujo del fundido de la resina, la concentración de agente de nucleación de talco en la resina, la temperatura de la masa fundida de resina expansible, y la densidad, el tamaño de las celdillas y el contenido de celdillas abiertas del producto espumado resultante. Los detalles de estos ejemplos se describen posteriormente:

TABLA 2: Espuma Expandida con TFP

Ejemplo	Carga de Agente de Expansión				Resina de Poliestireno			Propiedades de la Espuma				
	134a (% en peso)	TFP (% en peso)	CO; (% en peso)	1234yf (% en peso)	1233zd (% en peso)	Alimentación (kg/hi)	MFI (g/10 min)	% de Talco en PS	T _m (°C)	Densidad (kg/m ³)	Tamaño de Celdilla (mm)	OCC (%)
12	5,9	-	-	-	-	454	11,0	0	134	58,3	0,12	16
13	6,4	-	-	-	-	2,27	40	0	113	57,5	0,07	42
14	6,4	-	-	-	-	227	4,0	0,5	111	60,9	0,06	23
15	-	41	-	-	-	454	4,0	0	124	263,5	1,12	<5
16	-	4,1	-	-	-	454	4,0	0,5	124	92,9	0,31	<5
17	-	41	-	-	-	4,54	4,0	2,5	124	78,9	0,12	<5
18	-	4,1	-	-	-	4,54	4,0	0,5	115	921	0,17	<5
19	-	4,9	-	-	-	4,54	4,0	0,5	115	77,3	0,22	<5
20	-	68	-	-	-	4,54	4,0	0,5	115	61,2	0,17	<10
21	-	85	-	-	-	4,54	4,0	0,5	117	58,0	0,05	<10
22	-	66	-	-	-	227	11,0	0,5	114	57,6	0,11	<5
23	-	7,2	-	-	-	2,21	11,0	0,5	115	56,5	0,11	<5
24	-	7,2	-	-	-	2,27	11,0	0,5	124	49,3	0,12	<5
25	4,1	23	-	-	-	4,54	4,0	0	117	70,2	< 3,2	2i
26	3,0	1,7	-	-	-	4,54	11,0	0	115	166,1	no uniforme	< 10
27	30	1,7	-	-	-	4,54	11,0	0,5	115	76,4	uniforme	<5

(continuación)

Ejemplo	Carga de Agente de Expansión					Resina de Poliestireno			Propiedades de la Espuma			
	134a (% en peso)	TFP (% en peso)	CO ₂ (% en peso)	1234yf (% en peso)	1233zd (% en peso)	Alimentación (kg/hi)	MFI (g/10 min)	% de Talco en PS	T _m (°C)	Densidad (kg/m ²)	Tamaño de Celdilla (mm)	OCC (%)
28	-5,1	0,77	-	-	2,27	11	0	0,5	115	57,5	0,20	< 5
29	-	6,5	-	-	3,4	4,54	11,0	0,5	113	52,5	0,35	< 5
30	-	-	-	4,4	-	4,54	11,0	0,5	117	90,9	0,15	< 5
31	-	-	-	5,7	-	4,54	11,0	0,5	115	71,6	0,06	31,4

EJEMPLOS COMPARATIVOS 12 - 14: Espuma Expandida con HFC-134a

Los ejemplos comparativos 12 a 14 se produjeron usando HFC-134a como el agente de expansión. En los ejemplos 13 y 14, el % en peso de 134a se mantuvo a 6,4% en peso mientras que el contenido de talco se ajustaba de 0% a 0,5% en la resina de poliestireno. Las espumas de los ejemplos 12 a 14 son típicas para espumas expandidas con 134a ya que el tamaño de las celdillas tiende a ser menor de aproximadamente 0,15 mm, aun cuando no se use agente de nucleación, lo que muestra la dificultad para controlar el tamaño de las celdillas cuando se usa 134a como el único agente de expansión. Se encontró que era difícil producir espumas de poliestireno extruidas usando más de 7% en peso de 134a en la formulación con este sistema de extrusión ya que el agente de expansión no disuelto conduce a efectos graves en la espuma, tales como orificios de expansión, huecos grandes o colapso de la espuma. Este comportamiento es típico para la espumación de poliestireno con HFC-134a.

EJEMPLOS 15 - 17: Efecto del agente de nucleación cuando se espuma con TFP

En los ejemplos 1 a 17, se usó TFP como el único agente de expansión con una carga de 4,1% en peso en cada caso. El nivel de talco se ajustó desde 0 hasta 2,5% en peso en la resina. Los ejemplos comparativos 15 y 16 muestran que añadir solo un poco de agente de nucleación puede tener un impacto drástico sobre la densidad y el tamaño de las celdillas del producto espumado. Es posible una reducción adicional de la densidad y las celdillas con la adición de más agente de nucleación según se observa en el ejemplo 16. El control de la estructura de las celdillas es muy importante cuando se produce espuma ya que puede tener un impacto drástico sobre las propiedades físicas y de transporte del producto espumado.

EJEMPLOS 18 - 24: Espumas Expandidas con TFP

Los ejemplos 18 a 24 muestran producto espumado expandido con TFP producido a diversas cargas de TFP a una temperatura de la masa fundida de resina de 115°C +/- 2°C, excepto para el ejemplo 24 extruido a una temperatura de la masa fundida de 124°C. Se producían espumas de densidad inferior, de celdillas cerradas, de buena calidad, usando TFP que las que se habían producido usando 134a como el agente de expansión. El ejemplo 21, que usa 8,5% en peso de TFP, tenía espuma de buena calidad de tamaño de celdilla pequeño, excepto con defectos ocasionales. Este es similar al caso de los ejemplos comparativos 13 y 14 que también mostraban defectos ocasionales, excepto que con el TFP es más fácil producir espuma de celdillas cerradas, como muestran los ejemplos.

EJEMPLO 25 - 27: TFP con 134a

Los ejemplos 25 a 27 se expandieron usando HFC-134a y TFP como coagentes de expansión. La diferencia entre el ejemplo 26 y el ejemplo 27 es que no se usaba nucleación en la producción del ejemplo 26, que era de densidad superior con tamaño de celdillas uniforme, teniendo celdillas muy grandes en el centro con una piel que tiene celdillas relativamente pequeñas. La adición de un agente de nucleación, en el ejemplo 27, permitía la producción de una espuma de densidad inferior con tamaño de celdillas uniforme. Estos ejemplos muestran los beneficios de añadir TFP como un coagente de expansión, aunque no se use como el componente principal, al permitir más control de la espumación según se demuestra con el efecto de añadir talco en los ejemplos 26 y 27 cuando el contenido de agente de expansión total era aproximadamente 5% en peso.

EJEMPLOS 28 y 29: TFP con Coagentes de expansión

En el ejemplo 28, se usaba dióxido de carbono como coagente de expansión con TFP y en el ejemplo 29 se usaba HCFO-1233zd (predominantemente el isómero trans) como el coagente de expansión. En ambos ejemplos, se producían espumas de celdillas cerradas de baja densidad con tamaño de celdilla grande.

EJEMPLOS 30 y 31: HFO-1234yf

En los ejemplos 30 y 31, el agente de expansión era HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) esencialmente puro. Con una carga de 6,5% en peso de 1234yf, según se muestra en el ejemplo 31, el producto espumado tenía un tamaño de celdilla muy pequeño, macrohuecos, orificios de expansión, un alto contenido de celdillas abiertas y períodos frecuentes de detonación en la boquilla provocada por agente de expansión no disuelto. Incrementar el contenido de 1234yf empeora estos problemas. Se encontró que el TFP era un agente de expansión preferido sobre el HFO-1234yf debido a su solubilidad superior en la resina que permitía la producción de una espuma de buena calidad, de densidad inferior.

Otra realización de esta invención son composiciones de resina espumables que contienen más de 1 parte por cien (pph) y menos de 100 pph de la composición de agente de expansión con respecto a la resina, preferiblemente más de 2 pph y menos de 40 pph, y más preferiblemente más de 3 pph y menos de 25 pph, y aún más preferiblemente más de 4 pph y menos de 15 pph con respecto a la resina.

El procedimiento para preparar un producto termoplástico espumado es como sigue: prepárese una composición de polímero espumable al combinar entre sí los componentes que comprenden la composición de polímero espumable en cualquier orden. Típicamente, prepárese una composición de polímero espumable al plastificar una resina de

5 polímero y a continuación combinar los componentes de una composición de agente de expansión a una presión inicial. Un procedimiento común para plastificar una resina de polímero es la termoplastificación, que implica calentar un polímero lo bastante para reblandecerlo suficientemente para combinarlo en una composición de agente de expansión. Generalmente, la termoplastificación implica calentar una resina de polímero termoplástico cerca o por encima de su temperatura de transición vítrea (Tg), o temperatura de fusión (Tm) para polímeros cristalinos.

10 Una composición de polímero espumable puede contener aditivos adicionales tales como agentes de nucleación, agentes de control de las celdillas, colorantes, pigmentos, rellenos, antioxidantes, adyuvantes de extrusión, agentes estabilizantes, agentes antiestáticos, pirorretardantes, agentes atenuadores de la radiación IR y aditivos térmicamente aislantes. Agentes de nucleación incluyen, entre otros, materiales tales como talco, carbonato cálcico, benzoato sódico, y agentes de expansión químicos tales como azodicarbonamida o bicarbonato sódico y ácido cítrico. Agentes atenuadores de la radiación IR y aditivos térmicamente aislantes incluyen negro de carbono, grafito, dióxido de silicio, escamas o polvo metálicos, entre otros. Los pirorretardantes pueden incluir, entre otros, materiales bromados tales como hexabromocyclodecano y éter bifenílico polibromado.

15 Procedimientos de preparación de espumas de la presente invención incluyen procedimientos discontinuos, semicontinuos y continuos. Los procedimientos discontinuos implican la preparación de al menos una porción de la composición de polímero espumable en un estado almacenable y a continuación usar esa porción de composición de polímero espumable en algún momento futuro para preparar una espuma.

20 Un procedimiento continuo implica formar una composición de polímero espumable y a continuación expandir esa composición de polímero espumable de un modo ininterrumpido. Por ejemplo, prepárese una composición de polímero espumable en una extrusora al calentar una resina de polímero para formar una resina fundida, combinar en la resina fundida una composición de agente de expansión a una presión inicial para formar una composición de polímero espumable, y a continuación extruir esa composición de polímero espumable a través de una boquilla hacia una zona a una presión de espumación y permitir que la composición de polímero espumable se expanda en una espuma. Deseablemente, enfríese la composición de polímero espumable después de la adición del agente de expansión y antes de extruir a través de la tobera para optimizar las propiedades de la espuma. Enfríese la
25 composición de polímero espumable, por ejemplo, con cambiadores de calor.

30 Las espumas de la presente invención pueden ser de cualquier forma imaginable incluyendo una lámina, una plancha, un cilindro, un tubo, cuentas o cualquier combinación de los mismos. Se incluyen en la presente invención espumas estratificadas que comprenden múltiples miembros de espuma longitudinales diferenciados que están unidos entre sí.

Aunque la invención se ilustra según se describe en la presente memoria con referencia a realizaciones específicas, sin embargo no se limita a los detalles mostrados.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de agente de expansión que comprende más de 50% en peso de 3,3,3-trifluoropropeno para la producción de espumas de poliestireno.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de agente de expansión comprende además un hidrocarburo, un alcano saturado halogenado, un alcano insaturado halogenado, un hidrofluoroéter (HFE), un hidrofluoroéter insaturado, una cetona, una fluorocetona, un gas atmosférico, un gas inerte, dióxido de carbono, formiato de metilo, un alcohol, trans-1,2-dicloroetileno, GF₃SCF₃, agua o mezclas de los mismos.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el alcano saturado halogenado es un hidrofluorocarbono (HFC).
- 10 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el HFC se selecciona del grupo que consiste en HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-134 (1,1,2,2-tetrafluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-152 (1,2-difluoroetano), HFC-32 (difluorometano), HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano), HFC-143 (1,1,2-trifluoroetano), fluoroetano, HFC-236fa (1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano), HFC-236ea, HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano), HFC-125 (pentafluoroetano), HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano), HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano) y mezclas de los mismos.
- 15 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el alcano insaturado halogenado se selecciona del grupo que consiste en hidrofluoroolefinas (HFO), hidroclorofluoroolefinas (HCFO) y mezclas de las mismas.
6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dicha HFO se selecciona del grupo que consiste en HFO-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno), HFO-1225zc (1,1,3,3,3-pentafluoropropeno), HFO-1438mzz (1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropent-2-eno), HFO-1336mzz (1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno) y mezclas de las mismas.
- 20 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dicha HCFO se selecciona del grupo que consiste en HCFO-1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno), HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y mezclas de las mismas.
- 25 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho hidrocarburo es un hidrocarburo C3 a C6.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque dicho alcano se selecciona de ciclopentano, pentano normal, isopentano, isobutano, butano normal o mezclas de los mismos.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho gas atmosférico es nitrógeno.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho gas inerte se selecciona del grupo que consiste en helio, argón y mezclas de los mismos.
- 30 12. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dicho alcohol se selecciona del grupo que consiste en etanol, isopropanol, etilhexanol, metanol, butanol y mezclas de los mismos.
13. Una composición de resina espumable que comprende resina de poliestireno y de 1 pph a 100 pph de una composición de agente de expansión que comprende 3,3,3-trifluoropropeno con respecto a dicha resina de poliestireno.
- 35 14. La composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende de 2 pph a 40 pph de dicha composición de agente de expansión con respecto a dicha resina de poliestireno.
15. La composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende de 3 pph a 25 pph de dicha composición de agente de expansión con respecto a dicha resina de poliestireno.
- 40 16. La composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende de 4 pph a 15 pph de dicha composición de agente de expansión con respecto a dicha resina de poliestireno.
17. La composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además un agente de nucleación.
- 45 18. La composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicho agente de nucleación es talco.
19. La composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el contenido de talco es menor de 2,5% en peso en la resina.
20. La composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además aditivos seleccionados del grupo que consiste en colorantes, pigmentos, agentes de control de las celdillas, rellenos, antioxidantes, adyuvantes de extrusión, agentes estabilizantes, agentes antiestáticos, piroretardantes, agentes
- 50

atenuadores de la radiación IR, aditivos térmicamente aislantes, plastificantes, modificadores de la viscosidad, modificadores frente a los impactos, resinas de barrera para gases, negro de carbono, tensioactivos y mezclas de los mismos.

- 5 21. Un producto espumado de poliestireno producido con la composición de resina espumable de acuerdo con la reivindicación 13.