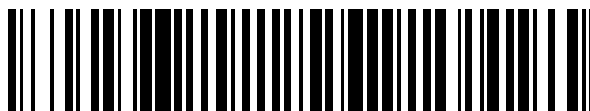


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 168**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

**C08J 9/04** (2006.01)

**C08K 5/101** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2005 E 10183423 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2292683**

54 Título: **Espumas termoplásticas expandidas y extruidas hechas con agentes de soplado basados en formiato de metilo**

30 Prioridad:

**03.09.2004 US 934832**

**17.12.2004 US 16312**

**03.05.2005 US 122158**

**13.06.2005 US 151814**

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

**17.04.2013**

73 Titular/es:

**PACTIV CORPORATION (100.0%)**

**1900 West Field Court**

**Lake Forest, IL 60045, US**

72 Inventor/es:

**HANDA, YASH PAUL**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 401 168 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

Espumas termoplásticas expandidas y extruidas hechas con agentes de soplado basados en formiato de metilo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a espumas que usan agentes de soplado ecológicos, y a procesos para hacer las mismas. En particular, la presente invención se refiere a espumas poliméricas termoplásticas que usan agentes de soplado basados en formiato de metilo, que producen espumas estables, y a procesos para hacer las mismas. Las espumas poliméricas termoplásticas son particularmente adecuadas para varias aplicaciones de embalaje en forma de bolas de espuma expandida o láminas extruidas y los artículos hechas a partir de las mismas, y para aplicaciones de aislamiento tales como tableros aislantes en materiales de construcción.

15 **Antecedentes de la invención**

Las espumas termoplásticas hechas de polímeros alquenilaromáticos (por ejemplo, poliestireno) o polímeros de poliolefinas (por ejemplo, polietileno y polipropileno) han encontrado uso extenso, en particular como materiales de embalaje y aislamiento. Las espumas de polímeros alquenilaromáticos en forma de bolas o láminas que tienen un espesor de menos de aproximadamente media pulgada (1,3 cm) se usan para hacer materiales de embalaje tales como envases (copas, cuencos, envases con bisagra, cestas de picnic) para bebidas o alimentos calientes o fríos, y para la protección durante el transporte de artículos delicados o sensibles a choques por lo que las bolas se fusionan o la lámina se termoforma en un molde para dar el material de embalaje de la forma deseada. Las bolas de espumas también se usan como material de embalaje con relleno suelto. En general, las espumas aislantes se producen en un espesor mayor de aproximadamente media pulgada (1,3 cm). El valor aislante de tales espumas se mide en términos de resistencia a la conducción de calor o valor R, por pulgada de espesor de la espuma. Las espumas aislantes adecuadas típicamente tienen valores R de aproximadamente 4,0 por pulgada o mayor (aproximadamente 1,6 por cm). Los productos de espuma de embalaje y aislamiento con un espesor mayor de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm) se denominan tableros o tableros. Es deseable que las espumas sean dimensionalmente estables; esta característica es incluso más deseable para tableros o tableros.

Estas y otras espumas poliméricas habitualmente se hacen usando un proceso continuo donde una resina fundida cargada con un agente de soplado se extruye con presión a través de un troquel apropiado en una atmósfera a una presión menor. De forma alternativa, se puede usar un proceso por lotes o por fases, donde pequeñas bolas de polímero (también llamadas partículas o pellas) se impregnan con el agente de soplado y después se calientan rápidamente a una temperatura cerca o por encima de la temperatura de transición vítrea del sistema polímero-agente de soplado, o se someten a un esfuerzo de compresión externo a una temperatura de hasta la temperatura de transición vítrea del sistema polímero-agente de soplado.

En la actualidad, los agentes de soplado físicos más comúnmente usados para hacer espumas poliméricas termoplásticas tales como espumas de polímeros alquenilaromáticos (por ejemplo, poliestireno) o polímeros de poliolefinas (por ejemplo, polietileno o polipropileno) son hidrocarburos, hidrocarburos clorados, hidroclorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, o combinaciones de los mismos. Los hidrocarburos con tres o más átomos de carbono se consideran compuestos orgánicos volátiles (COV) que pueden producir la formación de esmog. Además, algunos hidrocarburos halogenados o bien son COV o tienen alto potencial de destrucción de ozono (PDO) o son contaminantes del aire peligrosos (CAP) y, algunas veces, pueden estar en más de una de estas categorías. Por tanto, el uso de agentes de soplado hidrocarburos o hidrocarburos halogenados para preparar espumas poliméricas no se prefiere desde el punto de vista medioambiental e impone muchas limitaciones en el proceso de fabricación, lo que complica de esta manera y aumenta significativamente el coste de fabricación. Por ejemplo, las espumas de embalaje (bolas o láminas) de polímeros alquenilaromáticos (por ejemplo, poliestireno) en general se hacen usando COV tales como butanos o pentanos, y las espumas aislantes se hacen actualmente usando COV tales como hidrocarburos e hidrocarburos halogenados o no COV tal como 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), solo o en combinación con cloruro de etilo, que se clasifica tanto como un COV y un CAP. Por tanto, es deseable minimizar o eliminar del todo el uso de compuestos COV y/o CAP como agentes de soplado para la preparación de espumas poliméricas.

El formiato de metilo se clasifica como un no COV (Registro Federal, Volumen 69, Número 228, 29 de noviembre de 2004), es un no CAP y tiene PDO cero. La patente en EE UU número 6.753.357 describe el uso de formiato de metilo para producir espumas de poliuretano basadas en isocianato/poliol estables, rígidas. Sin embargo, se advierte, que tales espumas de poliuretano son termoestables, de modo que se hacen a través de un proceso de entrecruzamiento y curado. La estabilidad o inestabilidad dimensional impartida al producto final de espuma de poliuretano por la naturaleza del agente de soplado es, por tanto, bastante diferente que en el caso de espumas poliméricas termoplásticas.

Por tanto, existe una necesidad para agentes de soplado que empleen formiato de metilo y agentes de cosoplado ecológicos, preferiblemente agentes de cosoplado no-COV y/o no-CAP, como componentes de la mezcla de agentes de soplado para producir espumas termoplásticas estables sin comprometer la calidad del producto desde

el punto de vista del aspecto, resistencia mecánica o a la compresión, y valor aislante, y que permitan un proceso de fabricación rentable y versátil.

5 La patente en EE UU 5 283 003 describe una composición de agentes de soplado y un método de uso que no es destructivo para el ozono al tiempo que produce un producto de espuma de piel integral de poliuretano que tiene alta estabilidad dimensional con contracción mínima o sin ella.

10 La solicitud de patente europea EP 0 657 495 describe que se usa un agente de soplado sin halógenos para producir espumas poliméricas basadas en isocianato. El agente de soplado es un líquido orgánico que está libre de halógenos y contiene un azeótropo binario positivo que tiene una temperatura de ebullición mínima en un intervalo de aproximadamente 15°C hasta aproximadamente 80°C a presión atmosférica normal.

15 La patente en EE UU 5 166 182 describe agentes de soplado y mezclas de agentes de soplado para preparar una espuma plástica termoestable celular.

### Compendio de la invención

20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación de agentes de soplado según la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas. En general, las láminas o bolas de espuma tienen un espesor de menos de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm); y los tableros de espuma aislantes tienen un espesor de al menos aproximadamente una pulgada (2,5 cm).

25 Según una forma de realización de la invención, se usa una formulación polimérica expandible para preparar una estructura de espuma polimérica termoplástica expandida. La formulación incluye un polímero termoplástico y un agente de soplado, según la invención. Se explican varias formas de realización de la invención las reivindicaciones dependientes adjuntas.

30 Según otra forma de realización, se prepara una estructura de espuma polimérica termoplástica fundiendo un polímero termoplástico, mezclando (por ejemplo, disolviendo, impregnando o atrapando) una cantidad eficaz de agente de soplado y extruyendo la mezcla comprimida a través de un troquel apropiado en una zona de baja presión para formar una lámina o un tablero de espuma, o en una zona de baja temperatura para formar bolas expandibles. En otro aspecto de esta forma de realización, las bolas expandibles se preparan por disolución de una cantidad eficaz de agente de soplado en el polímero termoplástico. En una forma de realización adicional, las bolas expandibles se preparan mediante síntesis del polímero en presencia del agente de soplado, de modo que se disuelva, impregne o atrape el agente de soplado en el polímero. El polímero puede estar en forma de pellas, preferiblemente de un tamaño de aproximadamente 0,1 pulgada x 0,1 pulgada (0,25 cm x 0,25 cm), bolas o partículas. La estructura de espuma expandida se obtiene después por calentamiento rápido de las bolas expandibles hasta una temperatura cerca o por encima de la temperatura de transición vítrea de la formulación polímero-agente de soplado, para formar bolas de espuma, que se pueden usar como tales o moldear adicionalmente por compresión en las formas y espesor deseados. En otra forma de realización, la estructura de espuma expandida se obtiene al someter a las bolas a un esfuerzo de compresión externo a una temperatura de hasta la temperatura de transición vítrea de la formulación polímero-agente de soplado. En una forma de realización preferida, la estructura de espuma polimérica termoplástica es una estructura de espuma polimérica alquenilaromática. En una forma de realización más preferida, la espuma polimérica alquenilaromática es una estructura de espuma de poliestireno expandida (EPS) o una estructura de espuma de poliestireno extruida (XPS), cualquiera de las cuales se puede usar como espumas de embalaje y aislamiento. En general, las láminas o bolas de espuma tienen un espesor de menos de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm); los tableros de espuma aislante tienen un espesor de al menos aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm), preferiblemente desde aproximadamente 0,5 pulgadas hasta aproximadamente 3 pulgadas (1,3 - 7,6 cm), y tienen valores R de aproximadamente 4,0 por pulgada (1,6 por cm) o mayores.

55 Según un proceso incorporado por la presente invención, se prepara una estructura de espuma polimérica termoplástica fundiendo un polímero termoplástico, mezclando (por ejemplo, disolviendo, impregnando o atrapando) una cantidad eficaz de agente de soplado y extruyendo la mezcla comprimida a través de un troquel apropiado en una zona de baja presión para formar una lámina o un tablero de espuma, o en una zona de baja temperatura para formar bolas expandibles. En otro aspecto de esta forma de realización, las bolas expandibles se preparan por disolución de una cantidad eficaz de agente de soplado en el polímero termoplástico. En un aspecto adicional, las bolas expandibles se preparan mediante síntesis del polímero en presencia del agente de soplado, de modo que se disuelva, impregne o atrape el agente de soplado en el polímero. El polímero puede estar en forma de pellas, preferiblemente de un tamaño de aproximadamente 0,1 pulgada x 0,1 pulgada (0,25 x 0,25 cm), bolas o partículas. La estructura de espuma expandida se obtiene después por calentamiento rápido de las bolas expandibles hasta una temperatura cerca o por encima de la temperatura de transición vítrea de la formulación polímero-agente de soplado, para formar bolas de espuma, que se pueden usar como tales o moldear adicionalmente por compresión en las formas y espesor deseados. En otra forma de realización, la estructura de espuma expandida se obtiene al someter a las bolas a un esfuerzo de compresión externo a una temperatura de hasta la temperatura de transición

5 vítrea de la formulación polímero-agente de soplado. En una forma de realización preferida, la estructura de espuma polimérica termoplástica es una estructura de espuma polimérica alquenilaromática. En una forma de realización más preferida, la espuma polimérica alquenilaromática es una estructura de espuma de poliestireno expandida (EPS) o una estructura de espuma de poliestireno extruida (XPS), cualquiera de las cuales se puede usar como espumas de embalaje y aislamiento. En general, las láminas o bolas de espuma tienen un espesor de menos de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm); los tableros de espuma aislante tienen un espesor de al menos aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm), preferiblemente desde aproximadamente 0,5 pulgadas hasta aproximadamente 3 pulgadas (1,3 - 7,62 cm), y tienen valores R de aproximadamente 4,0 por pulgada (1,6 por cm) o mayores.

10 La estructura de espuma polimérica obtenida mediante el proceso de la presente invención preferiblemente es una estructura de células sustancialmente cerradas y dimensionalmente estable. En una forma de realización preferida, la estructura de espuma alquenilaromática incluye un polímero de poliestireno.

15 Las formulaciones y métodos inventivos de la presente invención emplean agentes de soplado que contienen especies ecológicas no COV, no CAP, y por tanto ofrecen ventajas significativas comparadas con los agentes de soplado que se usan actualmente.

20 Según una forma de realización de la invención, se proporciona una formulación polimérica expandible para la preparación de una estructura de espuma polimérica alquilenaromática, la formulación incluye un polímero alquilenaromático termoplástico y un agente de soplado, el agente de soplado incluye formiato de metilo.

La formulación polimérica expandible puede estar en forma de bolas expandibles.

25 El agente de soplado puede ser una mezcla que incluya desde aproximadamente el 1% molar hasta aproximadamente el 99% molar de formiato de metilo, y que incluya además al menos un agente de cosoplado. El al menos un agente de cosoplado puede ser un agente de cosoplado físico, un agente de cosoplado químico o una combinación de los mismos. El al menos un agente de cosoplado puede ser un agente de cosoplado físico seleccionado del grupo que consiste en un agente inorgánico, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, un éster, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona y cualquier combinación de los mismos. El agente de cosoplado físico se puede seleccionar del grupo que consiste en un hidrocarburo que contiene cuatro o cinco átomos de carbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b).

35 El polímero alquilenaromático puede incluir poliestireno.

Según otra forma de realización de la invención, se forma una estructura de espuma polimérica alquilenaromática expandida mediante: preparación de una formulación polimérica expandible que incluye un polímero alquilenaromático termoplástico y un agente de soplado, el agente de soplado incluye formiato de metilo; y expansión de la formulación para formar la estructura de espuma alquilenaromática expandida.

40 La formulación polimérica expandible puede estar en forma de bolas expandibles. Las bolas expandibles se pueden formar mediante un proceso seleccionado del grupo que consiste en (a), (b) y (c):

- 45 a. (i) fusión de un polímero alquilenaromático termoplástico;  
 (ii) mezcla de una cantidad eficaz del agente de soplado en el polímero alquilenaromático para definir una mezcla; y  
 (iii) extrusión de la mezcla para formar bolas expandibles;  
 b. disolución de una cantidad eficaz del agente de soplado en el polímero alquilenaromático;  
 50 c. síntesis del polímero alquilenaromático en presencia del agente de soplado.

El paso de expandir las bolas puede incluir calentar las bolas hasta una temperatura de al menos o por encima la temperatura de transición vítrea de la formulación polímero-agente de soplado; o someter las bolas a un esfuerzo de compresión externo a una temperatura de hasta la temperatura de transición vítrea de la formulación polímero-agente de soplado.

55 Las bolas expandidas se pueden moldear adicionalmente en una forma contorneada.

60 El agente de soplado puede ser una mezcla que incluya desde aproximadamente el 1% molar hasta aproximadamente el 99% molar de formiato de metilo, y que incluya además al menos un agente de cosoplado. El al menos un agente de cosoplado puede ser un agente de cosoplado físico, un agente de cosoplado químico o una combinación de los mismos. El al menos un agente de cosoplado puede ser un agente de cosoplado físico seleccionado del grupo que consiste en un agente inorgánico, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, un éster, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona y cualquier combinación de los mismos. El agente de cosoplado físico se puede seleccionar del grupo que consiste en un hidrocarburo que contiene cuatro o cinco átomos de carbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b).

65

El polímero alquilenaromático puede incluir poliestireno.

La espuma polimérica alquilenaromática puede tener una densidad desde aproximadamente 1 a 15 lb/ft<sup>3</sup> (de 16 a 240 kg/m<sup>3</sup>).

5 La estructura de espuma polimérica alquilenaromática puede ser una espuma aislante que tiene un espesor de al menos aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm) y un valor R de aproximadamente 4 por pulgada (1,6 por cm) o mayor.

10 La estructura de espuma polimérica alquilenaromática puede comprender una estructura de células sustancialmente cerradas.

15 Según otra forma de realización de la invención, un proceso para hacer una estructura de espuma polimérica alquilenaromática expandida incluye: preparar una formulación polimérica expandible que incluye un polímero alquilenaromático termoplástico y una formulación de agentes de soplado según las reivindicaciones adjuntas, y expandir la formulación para formar la estructura de espuma alquilenaromática expandida.

La formulación polimérica expandible puede estar en forma de bolas expandibles.

20 Las bolas expandibles se pueden formar mediante un proceso seleccionado del grupo que consiste en (a), (b) y (c):

- a. (i) fusión de un polímero alquilenaromático termoplástico;
- (ii) mezcla de una cantidad eficaz del agente de soplado en el polímero alquilenaromático para definir una mezcla; y
- 25 (iii) extrusión de la mezcla para formar las bolas expandibles;
- b. disolución de una cantidad eficaz del agente de soplado en el polímero alquilenaromático;
- c. síntesis del polímero alquilenaromático en presencia del agente de soplado.

30 El paso de expandir las bolas puede incluir calentar la formulación polímero-agente de soplado hasta una temperatura de o por encima de la temperatura de transición vítrea de la formulación polímero-agente de soplado; o someter las bolas a un esfuerzo de compresión externo a una temperatura de hasta la temperatura de transición vítrea de la formulación polímero-agente de soplado.

35 El proceso puede incluir además el paso de formar una forma contorneada a partir de las bolas expandidas.

El agente de soplado puede ser una mezcla que incluya desde aproximadamente el 1% molar hasta aproximadamente el 99% molar de formiato de metilo, y que incluya además al menos un agente de cosoplado.

40 El al menos un agente de cosoplado puede ser un agente de cosoplado físico, un agente de cosoplado químico o una combinación de los mismos. El al menos un agente de cosoplado puede ser un agente de cosoplado físico seleccionado del grupo que consiste en un agente inorgánico, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, un éster, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona y cualquier combinación de los mismos. El agente de cosoplado físico se puede seleccionar del grupo que consiste en un hidrocarburo que contiene cuatro o cinco átomos de carbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b).

45 El polímero alquilenaromático puede incluir poliestireno.

La espuma polimérica alquilenaromática puede tener una densidad desde aproximadamente 1 a 15 lb/ft<sup>3</sup> (de 16 a 240 kg/m<sup>3</sup>).

50 La estructura de espuma polimérica alquilenaromática puede tener una espuma aislante que tiene un espesor de al menos aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm) y un valor R de aproximadamente 4 por pulgada (1,3 - 7,6 cm) o mayor.

55 La estructura de espuma polimérica alquilenaromática puede comprender una estructura de células sustancialmente cerradas.

### Breve descripción de las figuras

60 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de una lámina de espuma extruida según una forma de realización de la presente invención;

La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de bolas expandibles según una forma de realización de la presente invención;

65

La figura 3 es un diagrama esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de bolas de espuma y artículos hechos a partir de las mismas según una forma de realización de la presente invención; y

5 La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de un tablero o tablón de espuma extruida según una forma de realización de la presente invención.

Mientras que la invención es capaz de varias modificaciones y formas alternativas, en la figura se han mostrado formas de realización específicas de la misma a modo de ejemplo y se describirán en detalle en el presente documento. Sin embargo, se debe entender que no se pretende limitar la invención a las formas particulares divulgadas sino que, al contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que están en el ámbito de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

### 15 Descripción de formas de realización ilustrativas

La eficacia de un agente de soplado depende de su solubilidad en el polímero y su capacidad de expandir la solución polímero-agente de soplado cuando tal solución se somete a inestabilidad termodinámica tal como cuando la solución sale de un troquel unido a un extrusor (para proporcionar un extrusado) o cuando el polímero cargado con agente de soplado se calienta rápidamente. La expansión de la solución polímero-agente de soplado depende de la diferencia entre la temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico  $T_g$  y el punto de ebullición del agente de soplado  $T_b$ . En general, la solubilidad del agente de soplado en el polímero depende de la diferencia entre  $T_g$  y  $T_b$  ( $T_g - T_b$ ); cuanto menor sea la diferencia mayor es la solubilidad. Puesto que la volatilidad sigue una relación inversa con  $T_b$ , se entiende que en las mismas condiciones de temperatura y presión, un agente de soplado con mayor volatilidad tendrá menor solubilidad comparado con un agente de soplado de menor volatilidad. Como tal, mediante la mezcla de un agente de soplado de menor volatilidad con un agente de soplado de mayor volatilidad, se puede desarrollar una formulación de espuma con características de solubilidad y expansión optimizadas. Además, mediante la mezcla de un agente de soplado COV o CAP actualmente usado con un agente de soplado no COV y no CAP de volatilidad similar, se pueden reducir las emisiones sin sacrificar las características de solubilidad y expansibilidad.

Las espumas y procesos de la presente invención emplean agente(s) de soplado para lograr una espuma polimérica termoplástica estable. El agente de soplado usado en la presente invención incluye formiato de metilo, que es no COV, no CAP y tiene PDO cero. Por tanto, eliminar los CAP y minimizar la propensión a la formación de esmog a partir del proceso de fabricación y de la espuma resultante del mismo no es solo ecológico, sino que también evita muchas de las desventajas de las composiciones y procesos de agentes de soplado actualmente usados. Por tanto, el formiato de metilo solo o en combinación con uno o más agentes de soplado adecuados que tienen atributos medioambientales similares y, además, baja conductividad térmica, puede ayudar a compensar los impactos medioambientales dañinos (PDO, CAP, COV) asociados con los agentes de soplados en uso actual.

Las resinas que se pueden hacer en espuma según la presente invención incluyen polímeros termoplásticos procesables fundidos tales como polímeros alquenilaromáticos, poliolefinas, policarbonatos, poliacrilatos y otros. El término polímero termoplástico incluye polímeros tanto amorfos como semicristalinos. Los ejemplos de polímeros termoplásticos amorfos incluyen, pero no están limitados a, poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo) y poli(óxido de fenileno). Los ejemplos de polímeros termoplásticos semicristalinos incluyen, pero no están limitados a, polietileno, polipropileno, poliestireno sindiotáctico, poli(terefalato de etileno).

Una forma de realización preferida de la presente invención se refiere a polímeros alquenilaromáticos. El término "polímero alquenilaromático" como se usa en el presente documento, incluye polímeros de moléculas de hidrocarburos aromáticos que contienen un grupo arilo unido a un grupo olefínico con solo dobles enlaces en la estructura lineal, tal como estireno, u homólogos de estireno, tales como [alfa]-metilestireno, o-, m- y p-metilestireno, [alfa]-etilestireno, o-, m- y p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, [alfa]-vinilxileno, viniltolueno y similares. Los polímeros alquenilaromáticos también incluyen homopolímeros de estireno u homólogos de estireno (habitualmente denominados poliestireno), copolímeros de estireno, y poliestireno reforzado con caucho (habitualmente denominado poliestireno de alto impacto, PSAI). Con respecto a los copolímeros de estireno, el comonomero en general puede ser cualquier otro material etilénicamente insaturado tal como 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, ácidos monocarboxílicos alfa-beta-insaturados y derivados de los mismos, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y los correspondientes ésteres de ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Si se desea, se pueden emplear mezclas de un polímero de estireno con otros polímeros, por ejemplo, mezclas de un polímero de estireno con óxido de polifenileno. Preferiblemente, los copolímeros contienen una parte predominante de estireno, por ejemplo, mayor de aproximadamente el 50% en peso de estireno, y más preferiblemente mayor del 75% de estireno.

El agente de soplado incluye desde aproximadamente el 1% molar hasta aproximadamente el 100% molar de formiato de metilo. En una forma de realización, el agente de soplado incluye formiato de metilo al 100% molar. En otra forma de realización, sin embargo, el agente de soplado es una mezcla que incluye menos del 100% molar de

formiato de metilo, y que incluye además al menos un agente de cosoplado. Se contempla que se pueda usar más de un agente de cosoplado en la mezcla de agentes de soplado. Tal(es) agente(s) de cosoplado pueden ser físicos, químicos o combinaciones de los mismos. La composición de la mezcla de agentes de soplado depende de la estructura de espuma que se prepara. En una forma de realización, cuando la estructura de espuma es una lámina o bola expandible, la mezcla de agentes de soplado incluye desde aproximadamente el 1% molar hasta aproximadamente el 100% molar de formiato de metilo. Sin embargo, en otra forma de realización, cuando la estructura de espuma es una bola expandible, una lámina, un tablero o tablón, la mezcla de agentes de soplado incluye desde aproximadamente el 1% molar hasta aproximadamente el 99% molar de formiato de metilo, y al menos un agente de cosoplado. Tal(es) agente(s) de cosoplado pueden ser físicos, químicos o combinaciones de los mismos. El agente de cosoplado en general es de expansión rápida o tiene características de expansión similares cuando se compara al formiato de metilo puro. El agente de cosoplado puede ser un compuesto orgánico o un compuesto inorgánico. Preferiblemente, el agente de cosoplado es un no COV. Aún preferiblemente, el agente de cosoplado es un no CAP. Más preferiblemente, el agente de cosoplado es tanto un no COV como un no CAP. Algunos ejemplos no limitantes de agentes de cosoplado físicos incluyen, pero no están limitados a, agentes inorgánicos, agentes orgánicos (por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, ésteres, acetales, alcoholes, carbonatos, aminas y cetonas) o cualquier combinación de los mismos.

Algunos agentes de soplado físicos inorgánicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, dióxido de carbono, agua, aire, nitrógeno, argón, xenón, hexafluoruro de azufre, óxido nitroso, amoníaco, tetrafluoruro de silicio, trifluoruro de nitrógeno, trifluoruro de boro y tricloruro de boro, o cualquier combinación de los mismos. En una forma de realización actualmente preferida, el agente inorgánico es un gas inorgánico tal como dióxido de carbono, nitrógeno, argón o aire. Un gas inorgánico actualmente preferido es dióxido de carbono. En otra forma de realización actualmente preferida, el agente inorgánico es agua.

Algunos ejemplos de agentes de cosoplado físicos orgánicos que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, líquidos con grupos polares tales como éteres, ésteres, acetales, carbonatos, alcoholes, aminas y cetonas, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de hidrocarburos incluyen, pero no están limitados a, metano, etano, propano, ciclopropano, butano normal o isobutano, ciclobutano, neopentano, pentano normal o isopentano y ciclopentano o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de hidrocarburos halogenados actualmente preferidos incluyen, pero no están limitados a, fluoruro de metilo, difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), perfluorometano, clorodifluorometano (HCFC-22), cloruro de metileno, cloruro de etilo, fluoruro de etilo, 1,2-difluoroetano (HFC-152), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC 142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), perfluoropropano, 2,2,4,4,4-pentafluorobutano (HFC-365mfc), perfluorobutano, perfluorociclobutano y fluoruro de vinilo, o cualquier combinación de los mismos. Los líquidos con grupos polares incluyen, pero no están limitados a éteres tales como dimetil-éter, vinil-metil-éter, metil-etil-éter, dimetil-fluoroéter, dietil-fluoroéter y perfluorotetrahidrofurano; aminas tales como dimetilamina, trimetilamina y etilamina; cetonas tales como acetona y perfluoroacetona; ésteres tales como formiato de etilo y acetato de metilo; acetales, tal como metilal; carbonatos tal como carbonato de dimetilo; alcoholes, tales como etanol e isopropanol, o cualquier combinación de los mismos. Los agentes de cosoplado físicos orgánicos actualmente preferidos son hidrocarburos que contienen cuatro o cinco átomos de carbono, HCFC-142b y HFC-134a.

Los agentes de cosoplado químicos son compuestos que experimentan una reacción química, por ejemplo, descomposición para producir un gas inorgánico tal como  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$  y CO. Ejemplos no limitantes de agentes de cosoplado químicos adecuados incluyen azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonilhidrazida, 4,4'-oxibis(benceno sulfonilhidrazida), p-toluenosulfonilsemicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazino triazina, y otras azo, N-nitroso, carbonato y sulfonil hidrazidas. También hay varias mezclas ácido/bicarbonato que se descomponen en gases cuando se calientan. Por ejemplo, se pueden emplear mezclas de ácido cítrico y bicarbonato de sodio vendidas con el nombre HYDROCEROL® como agentes de cosoplado químicos.

La cantidad total del agente de soplado en la formulación polimérica usada para preparar las estructuras de espumas poliméricas termoplásticas depende de condiciones tales como temperatura y presión a las que se disuelve el agente de soplado en el polímero, las características químicas y termofísicas del agente de soplado que se usa, y la densidad deseada y propiedades asociadas tales como valor aislante, relación peso a resistencia y la resistencia a compresión del artículo de espuma. La formulación polimérica o formulación de espuma se define en el presente documento como que incluye el/los agente(s) de soplado, resina(s) polimérica(s) y cualquier aditivo. Para una espuma que tiene una densidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 lb/ft<sup>3</sup>, la formulación típicamente incluye desde aproximadamente el 18 hasta aproximadamente el 1% en peso de agente de soplado.

El agente de soplado usado en la presente invención incluye el 100% de formiato de metilo, o el agente de soplado puede ser una mezcla que incluya el 99% molar o menos de formiato de metilo en combinación con uno o más agente(s) de cosoplado, que puede ser un agente de cosoplado físico, un agente de cosoplado químico o una

combinación de los mismos. La mezcla de agentes de soplado en general incluye desde aproximadamente el 1% molar hasta aproximadamente el 99% molar de formiato de metilo, por ejemplo desde aproximadamente el 5% molar hasta aproximadamente el 75 o el 80% molar de formiato de metilo, o desde aproximadamente el 20% molar hasta aproximadamente el 80% molar de formiato de metilo. La mezcla de agentes de soplado más típicamente incluye desde aproximadamente el 20 o el 25% molar hasta aproximadamente el 60% molar de formiato de metilo. Más específicamente, la mezcla de agentes de soplado preferiblemente incluye desde aproximadamente el 20 o el 25% molar hasta aproximadamente el 50% molar de formiato de metilo.

Si se proporciona, la mezcla de agentes de soplado en general incluye al menos aproximadamente el 20 o el 25% molar de agente(s) de cosoplado. La mezcla de agentes de soplado más típicamente incluye desde aproximadamente el 80 o el 75% molar hasta aproximadamente el 40% molar de agente(s) de cosoplado. Más específicamente, la mezcla de agentes de soplado preferiblemente incluye desde aproximadamente el 80 o el 75% molar hasta aproximadamente el 50% molar de agente(s) de cosoplado.

Por ejemplo, y según una forma de realización preferida de la presente invención, la mezcla de agentes de soplado incluye desde aproximadamente el 30% molar hasta aproximadamente el 50% molar de formiato de metilo y desde aproximadamente el 70% molar hasta aproximadamente el 50% molar de agente de cosoplado.

Se puede emplear un agente de nucleación o una combinación de tales agentes en la formulación de espuma polimérica para ventajas tales como capacidad para regular la formación de células, morfología y características de rendimiento del artículo de espuma. La cantidad de agente de nucleación usado depende del tamaño de célula deseado, la mezcla de agentes de soplado seleccionada y la densidad de la espuma deseada, y las características de rendimiento del artículo de espuma. El agente de nucleación en general se añade en cantidades desde aproximadamente el 0,02 hasta aproximadamente el 2,0% en peso de la formulación de resina polimérica.

Algunos agentes de nucleación contemplados incluyen materiales inorgánicos (en forma particulada pequeña, preferiblemente, con una relación de aspecto alta (>20) y tamaño de partícula en el intervalo micrométrico o submicrométrico), tales como arcilla, talco, sílice y tierra de diatomeas. Por ejemplo, se puede usar talco desde aproximadamente el 0,25 hasta aproximadamente el 2,0% en peso de la formulación polimérica. Otros ejemplos de agentes de nucleación incluyen agentes de nucleación orgánicos que se descomponen o reaccionan a las temperaturas elevadas para producir gases, tales como dióxido de carbono y/o nitrógeno. Un ejemplo es una combinación de una sal de metal alcalino de un ácido policarboxílico con un carbonato o bicarbonato. Algunos ejemplos de sales de metales alcalinos de un ácido policarboxílico incluyen, pero no están limitados a, la sal monosódica del ácido 2,3-dihidroxiбутanodioco (habitualmente denominada hidrogenotartato de sodio), la sal monopotásica del ácido butanodioco (habitualmente denominada hidrogenosuccinato de potasio), las sales trisódica y tripotásica del ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (habitualmente denominadas citrato de sodio y potasio, respectivamente), y la sal disódica del ácido etanodioco (habitualmente denominada oxalato de sodio), o ácido policarboxílico tal como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. Algunos ejemplos de un carbonato o bicarbonato incluyen, pero no están limitados a, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio y carbonato de calcio.

Se contempla que se pueden añadir mezclas de diferentes agentes de nucleación en la presente invención. Algunos agentes de nucleación más deseables incluyen talco, sílice cristalina y una mezcla estequiométrica de ácido cítrico y bicarbonato de sodio (la mezcla estequiométrica tiene una concentración del 1 al 100 por cien donde el soporte es un polímero adecuado). Se puede añadir talco en un soporte o en forma de polvo.

Si se desea, también se puede emplear un retardante de llama en la presente invención. Ejemplos no limitantes de retardantes de llama incluyen compuestos bromados, cloroparafinas y otros compuestos clorados, trióxido de antimonio y trihidratos de alúmina.

Además, si se desea, se pueden usar rellenos, colorantes, estabilizadores de luz y calor, antioxidantes, eliminadores de ácido, agentes de control de la estabilidad, ayudas de procesamiento, ayudas de extrusión y aditivos de espuma, para hacer la espuma.

Se puede usar cualquiera de una variedad de sistemas de extrusión adecuados u otros métodos conocidos en la técnica para disolver el agente de soplado en polímeros según la presente invención. Un ejemplo de un sistema y método adecuados incluye, por ejemplo, un sistema convencional de dos extrusores en serie en el que cada extrusor tiene un solo husillo. De forma alternativa, se puede usar un sistema de dos extrusores en serie en el que el extrusor primario es un husillo doble y el extrusor secundario un husillo único para extruir el artículo de espuma de la presente invención. También se puede emplear un único extrusor con refrigeración adecuada en la presente invención.

Según un proceso de la presente invención, se mezclan pellas de polímero termoplástico (por ejemplo, poliestireno) con un agente de nucleación, tal como talco. Estos materiales se alimentan de forma continua en una tolva de un extrusor. La mezcla de alimentación la lleva hacia adelante un husillo dentro de un cilindro del extrusor según se mezclan los componentes, se comprimen, calientan y convierten en la forma fundida. La conversión a la forma



fundida se produce antes de alcanzar una zona de inyección donde se añade el agente de soplado. El/los agente(s) de soplado de la presente invención se puede(n) inyectar en la formulación polimérica en un punto donde el polímero está en un estado fundido (es decir, pasada la zona de alimentación). Cada uno de los componentes de la mezcla de agentes de soplado se puede inyectar individualmente, de forma secuencial o simultánea y en cualquier orden, en la fusión de polímero. De forma alternativa, los componentes de la mezcla de agentes de soplado se pueden mezclar previamente e inyectar la mezcla en la fusión de polímero. Si se usa un sistema de dos extrusores en serie, el/los agente(s) de soplado se puede(n) inyectar en el extrusor primario o en el secundario o algunos componentes de la formulación se pueden inyectar en el extrusor primario y los componentes restantes en el extrusor secundario.

Después de inyectar el agente de soplado, los varios componentes en el extrusor se mezclan continuamente para asegurar una solución homogénea del polímero y el agente de soplado. La solución fundida se lleva luego a una zona de refrigeración donde tiene lugar un mezclado adicional. Después de enfriar, la solución se extruye en una zona de conservación mantenida a una temperatura y presión que previene o inhibe la formación de espuma de la solución. La zona de conservación tiene (a) un troquel de salida que tiene un orificio que se abre en una zona de presión menor tal como presión atmosférica, (b) medios para cerrar el orificio sin alterar la solución espumable en la zona de conservación, y (c) medios de apertura para permitir que la solución espumable se eyecte de la zona de conservación. Se describe un ejemplo de una zona de conservación en la patente en EE UU No. 4.323.528. Independientemente de si usa una zona de conservación, la solución se extruye después a través de un troquel en una zona de presión menor, tal como presión atmosférica. A la salida, el extrusado se deja que forme espuma o se extingue inmediatamente a bajas temperaturas (por ejemplo, poniendo en contacto el extrusado con un líquido de intercambio de calor tal como agua) y el extrusado solidificado se corta en bolas pequeñas que se pueden expandir en la estructura de espuma más tarde si se desea.

Según una forma de realización que se aplica a polímeros alquenilaromáticos tal como poliestireno, se puede usar un sistema de dos extrusores en serie 10 para extruir un artículo de espuma (por ejemplo, una lámina) de la presente invención como se representa en la figura 1, o para hacer bolas expandibles como se representa en la figura 2. Se mezclan pellas de resina polimérica con uno o más aditivos (por ejemplo, un agente de nucleación) para formar una mezcla de alimentación que se alimenta continuamente en una tolva 11 de un extrusor primario 13. La mezcla de alimentación la transporta hacia adelante un husillo helicoidal dentro del cilindro del extrusor primario según se mezclan los componentes de alimentación, se comprimen, calientan y funden antes de alcanzar la zona de inyección del agente de soplado. El agente de soplado se añade en el punto 15. De esta manera, el agente de soplado de la presente invención se inyecta en un punto después de la zona de alimentación donde el polímero existe en estado fundido. Si se desea, se puede inyectar el agente de soplado en otras localizaciones después de la zona de alimentación, incluyendo en el extrusor secundario.

Después de la inyección del agente de soplado, los componentes se mezclan de forma continua en el extrusor primario 13. La presión de salida del extrusor primario 13 de la forma de realización ejemplar en general está en el intervalo desde aproximadamente 1500 hasta aproximadamente 4000 psi (10342 - 27579 kPa). La temperatura del extrusor primario 13 de la forma de realización ejemplar en general está en el intervalo desde aproximadamente 390 hasta aproximadamente 475°F (199 - 246°C). La mezcla se pasa posteriormente, a una presión lo suficientemente alta para que el agente de soplado permanezca en solución, a través de una sección de adaptador hueco 17 a un extrusor en serie secundario refrigerado 19. La mezcla fundida se pasa a lo largo de la longitud del extrusor secundario refrigerado a baja cizalla donde se produce refrigeración y mezcla adicional. La presión de salida del extrusor secundario 19 de la forma de realización ejemplar en general está en el intervalo desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 2500 psi (6895 - 17237 kPa). La temperatura del extrusado del extrusor secundario 19 de la forma de realización ejemplar en general está en el intervalo desde aproximadamente 240 hasta aproximadamente 320°F (115 - 121 °C). En general, la temperatura del extrusor primario debe ser suficiente para fundir el polímero y cualquier aditivo orgánico y para fomentar la mezcla eficaz. La temperatura y presión en el extrusor secundario debe ser suficiente para mantener una solución homogénea de los componentes en el estado fundido. Se entiende que las temperaturas, presiones y otras condiciones descritas pueden variar dependiendo de las propiedades del polímero termoplástico usado en el proceso. Las condiciones específicas que se van a usar son aparentes para el experto en la materia.

Como se ve en la figura 1, para hacer una lámina de espuma, la fusión se exprime después a través de un troquel anular 21 en una zona de baja presión en forma de una burbuja elongada o tubo 23, y el polímero de espuma se extrae sobre una superficie cilíndrica de un tambor de refrigeración y tamaño 25 y se corta para formar una reserva de láminas 27, que se recoge en una o más bobinas de extracción 29.

De forma alternativa, como se muestra en la figura 2, para hacer bolas poliméricas expandibles, la fusión se exprime a través de un troquel de hebra o varilla 28 en una zona de baja temperatura 30 que contiene un líquido de transferencia de calor 32 tal como agua. De esta manera, la solución fundida solidifica en hebras, habitualmente de aproximadamente 0,1 pulgada (0,25 cm) de diámetro, sin experimentar ninguna expansión o formación de espuma. Las hebras continuas pasan después a través de una cortadora 34 o cualquier otro aparato de cortar, y se cortan en pellas (típicamente de 0,1 pulgada x 0,1 pulgada) (0,25 x 0,25 cm) para formar las denominadas bolas expansibles 36.

En otra forma de realización, en lugar de usar el proceso de fusión continuo como se describe en la figura 2, las bolas expandibles se pueden preparar con el agente de soplado mediante exposición de las pellas de polímero en estado sólido al agente de soplado en un recipiente de presión durante un tiempo de hasta el límite de saturación. Este paso de saturación se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada para acelerar la impregnación del agente de soplado en las pellas sólidas. Sin embargo, la temperatura no debe ser demasiado alta que permita que las pellas impregnadas se peguen. En aún otro método, la impregnación del agente de soplado se puede lograr realizando la síntesis del polímero en presencia del agente de soplado, de modo que el agente de soplado se disuelva, impregne o atrape en el polímero.

Las bolas expandibles producidas por cualquiera de los métodos se forman en espuma después como se muestra en la figura 3, paso 2, por calentamiento rápido de las bolas a una temperatura cerca o por encima de la Tg del sistema polímero-agente de soplado, por ejemplo, poniendo en contacto las pellas impregnadas con vapor. Las pellas impregnadas también pueden transformarse en espuma a temperaturas por debajo de Tg aplicando presión mecánica (esfuerzo de compresión) para inducir la nucleación y crecimiento de las células como se describe en la patente en EE UU 6.080.798. Independientemente del método usado, las bolas experimentan expansión rápida para formar bolas de espuma (paso 2), que después experimentan envejecimiento ambiente (paso 3), por ejemplo, enfriando las bolas a temperatura ambiente, para permitir que el aire difunda en las bolas de espuma para estabilizar las dimensiones. Estas bolas se pueden usar como tales, por ejemplo para relleno suelto de embalaje, como se muestra en el paso 4. De forma alternativa, las bolas expandidas y envejecidas se pueden fusionar en un molde caliente como se muestra en el paso 5, para formar productos de cualquiera de una variedad de formas tales como copas, platos, embalaje moldeado, envases, tablonos o tableros. Se produce una reducción adicional de la densidad durante la operación de moldeado, proporcionando el aire y el agente de soplado residual en la bola expandida una expansión adicional.

En aún otra configuración, como se muestra en la figura 4, la formulación espumable se exprime a través de un troquel de una configuración diferente tal como un troquel plano 20 y se permite que se expanda en forma de un tablero o tablón 24. El extrusado que se expande 22 se mueve hacia adelante por un conjunto de rodillos 26, y puede ser dirigido además a un dispositivo para dar forma antes de surgir como un tablero o tablón 24.

Dependiendo de los materiales y proceso usados, el artículo de espuma resultante puede ser una bola, una lámina, un tablero o un tablón. Las bolas de espuma se pueden moldear adicionalmente para formar una lámina, tablón o tablero, o en artículos de varias formas, tamaños y espesores. Si el artículo producido es una lámina, el espesor de la lámina puede ser de hasta alrededor de 0,5 pulgadas (1,3 cm). Si el artículo producido es un tablón o un tablero, el espesor es, en general, igual o mayor de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm), preferiblemente entre 0,5 pulgadas y 3 pulgadas (1,3 - 7,6 cm).

Para la preparación de láminas de espuma polimérica termoplástica, se prefiere el uso de un troquel anular. Los artículos producidos por extrusión a través de un troquel anular en general tienen menos de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm) de espesor, preferiblemente desde aproximadamente 0,125 hasta aproximadamente 0,438 pulgadas (0,32 - 1,11 cm) de espesor. Para la preparación de tableros de espuma polimérica termoplástica, por ejemplo tableros aislantes, se prefiere el uso de un troquel plano. Los artículos producidos por extrusión a través de un troquel plano en general tienen al menos aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm) de espesor. Por ejemplo, y en una forma de realización preferida, para materiales aislantes, el espesor es desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3 pulgadas (1,3 - 7,6 cm) de espesor. Tales tableros tienen utilidad particular como materiales aislantes, por ejemplo, tableros o tablonos aislantes. Independientemente del tipo de troquel usado o de la espuma producida, la espuma extruida se puede someter a expansión o reducción de densidad adicional mediante la aplicación de calor y/o vacío.

Las bolas, láminas, y tableros o tablonos de espuma se pueden usar como tales, cortar en otras formas, producir formas adicionales mediante aplicación de calor y presión, o trabajar a máquina o formar en artículos con forma de tamaño y forma deseados como se sabe en la técnica.

Dependiendo de los materiales y el proceso usados, el artículo de espuma resultante en general tiene una densidad desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 lb/ft<sup>3</sup>, con una reducción de densidad adicional alcanzada a través de expansión secundaria por la aplicación de calor y/o vacío. Esto se ve típicamente en bolas de espuma donde se alcanzan densidades de menos de 1,0 lb/ft<sup>3</sup> (16 kg/m<sup>3</sup>). Una lámina de espuma típicamente tiene una densidad desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 9,0 lb/ft<sup>3</sup> (32 - 144 kg/m<sup>3</sup>), mientras que un tablero de espuma usado para fines aislantes típicamente tiene una densidad desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 3,5 lb/ft<sup>3</sup> (24-56 kg/m<sup>3</sup>). Además, y según una forma de realización preferida de la invención, el artículo de espuma resultante tiene una estructura de células sustancialmente cerradas y se define en el presente documento como una espuma que tiene más de aproximadamente el 85% de células cerradas y, más típicamente mayor de alrededor del 95% de células cerradas. De forma alternativa, y según otro aspecto de la invención, el artículo de espuma resultante se puede formar con un 15% o más de células abiertas, por ejemplo el 20%, el 25%, el 30% o más de células abiertas. Además, se puede controlar la estructura de espuma resultante para que incluya al menos 25, 30, 35, 40, 45 o 50 células por pulgada (9,8, 11,8, 13,8, 15,7, 17,7 o 19,7 células por cm) para bolas y

láminas de espuma, y al menos aproximadamente 50, 55, 65, 75, 85, 95 o 100 células por pulgada (21,6, 25,6, 29,5, 33,5, 37,4 y 39,4 células por cm) para tableros extruidos.

5 El término "valor R" se refiere a una unidad de resistencia térmica usado para comparar valores aislantes de diferentes materiales, como se sabe en la técnica. En general, cuanto mayor sea el valor R mejor resiste el aislamiento la transferencia de calor. Muchos factores pueden afectar el valor R del aislamiento, incluyendo el tipo de agente de soplado usado y la edad de la espuma. Los valores R habitualmente se expresan respecto a una unidad estándar de espesor del material. Por ejemplo, los valores R para espumas se pueden medir por pulgada de espesor de la espuma. Las espumas aislantes adecuadas tales como las espumas de la presente invención  
10 preferiblemente tienen valores R de aproximadamente 4,0 por pulgada (1,6 por cm) o mayores. Por ejemplo, y en una forma de realización preferida, las espumas aislantes de la presente invención tienen valores R por pulgada de más de alrededor de 5 (2,0 por cm). El valor R de las espumas de la invención se determina por métodos convencionales, por ejemplo usando ASTM C518.

15 Las espumas de la presente invención se pueden usar para aislamiento o como materiales de construcción, en varios envases y sistemas de embalaje, o como embalaje protector o flexible. En general, las láminas de espuma extruidas se usan en embalaje flexible así como rígido; los tableros de espuma extruidos se usan en embalaje protector; los tableros de espuma extruida que tienen un espesor mayor de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,3 cm) se usan para aplicaciones aislantes, por ejemplo como materiales de construcción; y las bolas de espuma se usan  
20 para embalaje con relleno suelto, o se moldean como láminas o tableros o artículos contorneados para aplicaciones flexibles, protectoras, rígidas y aislantes. Además de las láminas, tableros y tableros de espuma, la presente invención puede tomar otras formas tales como varillas, tubos o miembros contorneados.

25 Se describen otros usos para las espumas de la presente invención, así como procesos, aparatos, equipo, dispositivos y sistemas adecuados para la preparación de las mismas en las patentes y solicitudes publicadas en EE UU 6.136.875, 5.149.473, 6.476.080, 6.599.946, 6.696.504, US 2004/0132844 y US 2004/0006149.

30 La estabilidad dimensional habitualmente se expresa en términos de % de cambio de calibre, que equivale a  $100 \times (\text{calibre envejecido} - \text{calibre inicial}) / \text{calibre inicial}$ , con el calibre inicial determinado a los 15 minutos de la extrusión. La espuma resultante de la presente invención es de forma deseable "dimensionalmente estable" en que el calibre de la espuma después de 7 días de envejecimiento no cambia en más de aproximadamente el 15%, preferiblemente en no más del 10%, y más preferiblemente en no más del 5% del calibre de la espuma recién extruida. Preferiblemente, las espumas de la invención tienen un cambio dimensional de menos de aproximadamente el 4%, más preferiblemente de menos de aproximadamente el 1% en cualquier dirección.

35 Se presentan los siguientes ejemplos para ilustrar de forma más completa ciertas formas de realización de la invención. Sin embargo, estos ejemplos no se deben interpretar en modo alguno como limitantes del amplio ámbito de la invención. El experto en la materia puede imaginar fácilmente muchas variaciones y modificaciones de los principios divulgados en el presente documento sin separarse del ámbito de la invención.

40 **Ejemplos**

**Ejemplo A**

45 Se probaron varios agentes de soplado con los resultados mostrados posteriormente en la tabla 1. Específicamente, se hicieron varias láminas de espuma de polímeros alquenilaromáticos a partir de agentes de soplado comparativos y agentes de soplado inventivos según el proceso de extrusión descrito en general en el presente documento. Se debe advertir que para los varios ejemplos descritos en la tabla 1, cada espuma ejemplar se hizo con el mismo polímero y el mismo equipo operado exactamente de la misma manera; la única variable es el agente de soplado.  
50 Todos los agentes de soplado inventivos incluían formiato de metilo; el/los agente(s) de soplado comparativo(s) no incluían formiato de metilo.

55 Cada una de las espumas poliméricas alquenilaromáticas se hizo en una línea de extrusión en serie que empleaba extrusores de husillo único de 2,5 pulgadas y 3,5 pulgadas y el agente de soplado se inyectó a través de un único puerto en el extrusor primario. La resina polimérica usada era poliestireno resistente a altas temperaturas de uso general que tenía una densidad de  $1,05 \text{ g/cm}^3$  y un índice de fluidez de  $1,06 \text{ g/10 min}$  a  $200^\circ\text{C}$  con una carga de 5 kg. Además de los agentes de soplado y la resina de poliestireno, se añadió talco en la cantidad de hasta el 2% en peso de la formulación espumable total incluyendo todos los agentes de soplado, resina(s) polimérica(s) y aditivos. Se usó un troquel anular y el extrusado en expansión se dirigió a sistema de dar forma para formar láminas de  
60 espuma. Un ejemplo de equipo adecuado para preparar las láminas de espuma polimérica alquenilaromática se describe en la patente de los Estados Unidos 6.136.875.

TABLA 1

Muestra	Agente(s) de soplado usado(s) (% en peso) <sup>1</sup>										Densidad	Células abiertas	Tamaño de célula <sup>4</sup>	% cambio calibre <sup>5</sup>	
	Etano	Propano	Isobutano	n-butano	Isopentano	CO <sub>2</sub>	FM <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O	Talco	% en peso				lb/ft <sup>3</sup>	%
Comp 1					5,20								200	0,8	11,1
Comp 2					3,96	0,77							196	-7,9	12,9
Comp 3							4,30						187	-0,3	5,6
Inv 2						0,76	3,32						209	-10,6	-3,9
Inv 3						0,50	1,95			0,50			170	-0,3	21,7
Inv 4	0,56						3,52						234	-1,1	4,7
Inv 5	1,00						2,40						179	-0,1	7,6
Inv 6		1,22				0,55	1,97						210	-6,6	9,0
Inv 7		2,01				0,37	1,21						224	0,1	15,1
Inv 8		2,67				0,34	0,34						254	0,6	9,5
Inv 9			3,57			0,35	0,27						194	0,1	11,9
Inv 10			3,04			0,35	0,74						197	-0,3	13,2
Inv 11			2,65			0,31	1,17						166	0,5	13,7
Inv 12			2,03			0,37	1,82						183	-3,5	22,1
Inv 13					2,79	0,78	1,00						180	-5,5	10,7
Inv 14				2,63		0,35	1,20						163	-7,7	18,4

Las densidades mostradas en la tabla, cuando se expresan en unidades del SI (kg/m<sup>3</sup>) son respectivamente (leídas hacia abajo en la tabla): 88,5, 76,5, 130,3, 90,1, 138,4, 93,3, 66,0, 70,8, 57,9, 56,3, 66,0, 64,4, 62,75, 78,8, 85,3, 75,6.

1. % en peso = (peso de un componente)/(peso total de la composición espumante incluyendo todos los agentes de soplado, resina(s) polimérica(s) y aditivos)
2. Comp – ejemplo comparativo; inv – ejemplo inventivo
3. FM – formiato de metilo
4. El número de células por pulgada de la espuma extruida variaba desde 210 a 420 (de 84 a 167 células por cm). El tamaño de célula (expresado como diámetro) se determinó de imágenes de microscopía electrónica de barrido de la lámina extruida que se ha envejecido al menos 24 horas y después expandido en la dirección z (a lo largo de la dirección de espesor) en un baño de aceite a 240°F (115°C) durante 2 minutos, mientras se constreñía mecánicamente en las direcciones x e y; el número de células por pulgada en estas muestras expandidas adicionalmente variaba de 110 a 210 (de 44 a 84 por cm).
5. % cambio de calibre = 100 x (calibre envejecido - calibre inicial) / calibre inicial; el calibre inicial determinado a los 15 minutos de la extrusión.

Todas las espumas anteriores de la tabla 1 eran dimensionalmente estables porque después de haber experimentado envejecimiento durante 7 días no se mostró ningún cambio significativo en el calibre de crecimiento tras la extrusión. Este cambio unidireccional es diferente de la definición convencionalmente usada de estabilidad dimensional por lo cual la espuma puede encogerse o expandirse con el tiempo. Las formulaciones descritas en el presente documento proporcionan estructuras de espuma estables producidas mediante un proceso ecológico y rentable. Además, se pueden formar una variedad de espumas que tengan características adecuadas y deseadas según la presente invención. Por ejemplo, la formulación inventiva 3 contiene el mayor porcentaje de células abiertas y por tanto, es ventajosa ya que las propiedades inflamables de la espuma se reducen según aumenta el porcentaje de células abiertas debido a la rápida pérdida de componente(s) inflamable(s) de la mezcla de agentes de soplado.

En otro ejemplo, las formulaciones inventivas 2 a 5 incluyen componentes con el menor y despreciable impacto sobre la calidad del aire. El ejemplo comparativo 2 es una formulación típica ampliamente usada para hacer láminas o bolas expandidas de espuma de poliestireno. Otras variantes de esta formulación, de nuevo de uso amplio, son donde el isopentano se sustituye por pentano normal o isobutano o butano normal. Los ejemplos inventivos 6 a 14 demuestran cómo se pueden hacer láminas de espuma (y, por extensión, bolas expandidas) con características similares usando formulaciones donde el uso del agente de soplado hidrocarburo COV se reduce mucho. Un agente de soplado ampliamente usado para hacer bolas expandidas es pentano, que tiene un punto de ebullición de 36°C y un calor de vaporización de 25,8 kJ/mol en el punto de ebullición; los valores correspondientes para formiato de metilo son 32°C y 27,9 kJ/mol, respectivamente. La combinación de menor punto de fusión y mayor calor de vaporización para formiato de metilo corresponde a una volatilidad mayor y por tanto produce mejor expansión que el pentano. Por consiguiente, la sustitución parcial o completa de pentano con formiato de metilo produce una reducción significativa en emisiones de COV durante las operaciones de formación de bolas expandidas (figura 3, paso 2) y moldeado (figura 3, paso 5) y de las operaciones de después de la fabricación tales como almacenamiento de espuma o producto.

Además, se debe advertir que el número total de moles del agente de soplado en todas las formulaciones en la tabla 1 es el mismo (aproximadamente 0,07 moles por 100 g de material total procesado). La obtención de espumas con diferentes densidades, por tanto, refleja simplemente la volatilidad efectiva de la mezcla de agentes de soplado. Será obvio para el experto en la materia que se pueden obtener espumas con densidades menores cambiando la composición de la mezcla de agentes de soplado y haciéndola rica en componente(s) con mayor volatilidad, y que la densidad se puede reducir adicionalmente usando más número de moles del agente de soplado. Cada una de las formulaciones inventivas de la tabla 1 da lugar a una espuma que es estable y fácil de fabricar y manejar.

### Ejemplo B

Se probaron varios agentes de soplado para su uso en la formación de tablonos o tableros de espuma aislantes con los resultados mostrados posteriormente en la tabla 2. Específicamente, se hicieron varios tableros de espuma de polímeros alquenilaromáticos para aplicaciones aislantes a partir de mezclas de agentes de soplado inventivos según el proceso de extrusión descrito en general en el presente documento. Se debe advertir que para los varios ejemplos descritos en la tabla 2, cada tablero de espuma ejemplar se hizo con el mismo equipo operado exactamente de la misma manera; la única variable es la composición de la mezcla de agentes de soplado y los porcentajes relativos del polímero de poliestireno. Todas las mezclas de agentes de soplado inventivas incluyen formiato de metilo en combinación con el agente de cosoplado HFC-134a.

Cada una de las espumas de polímeros alquenilaromáticos se hizo en una línea de extrusión en serie que emplea extrusores de un único husillo de 1,0" y 1,5" (2,54 cm y 3,81 cm) equipados con tres puertos en el extrusor primario para inyectar líquidos comprimidos. La velocidad de salida fue de 10 lb/h (76 gramos/segundo). Las muestras de polímero usadas eran poliestireno resistente a altas temperaturas para uso general que tenía un índice de fluidez de 1,6 (PS1), poliestireno resistente a altas temperaturas para uso general que tenía un índice de fluidez de 11 (PS2) y poliestireno reivindicado del proceso de tableros aislantes comerciales del solicitante que tiene un índice de fluidez de 11,5 (PS3). Se añadió talco en la cantidad de hasta aproximadamente el 2,5% en peso de la cantidad de poliestireno virgen (PS1 + PS2). Se usó un troquel plano y el extrusado expandido se dirigió a un sistema de dar forma para formar tableros de espuma con dimensiones nominales de 5,0" (anchura) x 0,5" (espesor) (12,7 cm x 1,3 cm). El dispositivo usado para dar forma ajustable se puede configurar para crear una orientación preferente de las células en la dirección normal, como se ve en la tabla 2.

La tabla 2 proporciona varias formulaciones ejemplares usadas para preparar tableros de espuma aislantes de un extrusado que incluye poliestireno, talco, formiato de metilo, HFC-134a y opcionalmente CO<sub>2</sub>, según la presente invención. Además, la tabla 2 proporciona la temperatura de fusión de cada una de formulaciones espumables antes de la extrusión. La tabla 2 también proporciona la densidad, valor R y tamaño de célula del tablero o tablón correspondiente formado a partir de las varias formulaciones de ejemplo.

TABLA 2

<i>Ejemplo inventivo</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
PS1 (% en peso) <sup>1</sup>	99,00	66,00	66,00	66,00	66,00	66,00	66,00	50,00
PS2 (% en peso) <sup>1</sup>	0,00	32,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PS3 (% en peso) <sup>1</sup>	0,00	0,00	32,35	32,35	32,68	32,68	32,68	50,00
Talco (% en peso) <sup>1</sup>	1,00	1,65	1,65	1,65	1,32	1,32	1,32	0,00
Formiato de metilo (ppc) <sup>2</sup>	2,42	2,61	3,42	4,72	4,07	4,24	3,95	3,73
HFC-134a (ppc) <sup>2</sup>	2,01	2,73	5,17	4,72	3,99	5,50	6,17	5,83
CO <sub>2</sub> (ppc) <sup>2</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00
Temp. de fusión (°C) <sup>3</sup>	149	141	131	121	122	121	120	121
Densidad reciente (pcf) <sup>4,5</sup>	3,88	3,15	2,70	2,52	2,67	2,67	2,86	2,70
Valor R reciente (/pulgada) <sup>4,6</sup>	5,31	5,80	5,82	6,11	5,82	6,02	6,15	6,10
Valor R a los 7 días (/pulgada)	4,36	4,63	4,64	4,78	4,65	4,84	5,01	4,94
Tamaño de célula, DM (mm) <sup>7,8</sup>	0,222	0,181	0,221	0,246	0,223	0,212	0,192	0,236
Tamaño de célula, DT (mm) <sup>7,8</sup>	0,245	0,224	0,234	0,233	0,229	0,197	0,267	0,285
Tamaño de célula, DN (mm) <sup>7,8</sup>	0,274	0,221	0,258	0,259	0,253	0,217	0,245	0,250
1. % en peso = peso del componente/peso de (PS1 + PS2 + PS3 + talco)								
2. ppc = partes del componente agente de soplado por cien partes de (PS1 + PS2 + PS3 + talco)								
3. La temperatura justo antes de que la formulación espumable entre al troquel								
4. Las medidas recientes se hicieron a los 15 minutos de la extrusión								
5. Determinada midiendo dimensiones y masa de una muestra nominal de 4" x 15" x 0,5"*								
6. R es en ft <sup>2</sup> ·h·°F/Btu. La resistencia térmica determinada usando ASTM C518								
7. Tamaño de célula determinado usando ASTM D3576								
8. DM, DT y DN – dirección de la máquina, transversal y normal, respectivamente								

\*(10,2 cm x 38,1 cm x 1,6 cm)

5 Los valores R recientes dados en la tabla son, cuando se expresan en unidades del SI (por cm), respectivamente; 2,09, 2,28, 2,29, 2,41, 2,29, 2,37, 2,42, 2,40. Los valores R a los 7 días dados en la tabla son, cuando se expresan en unidades del SI (por cm), respectivamente; 1,71, 1,82, 1,83, 1,88, 1,83, 1,91, 1,97, 1,94.

10 Las densidades recientes dadas en la tabla son, cuando se expresan en unidades del SI (kg/m<sup>3</sup>), respectivamente; 62,16, 50,46, 43,25, 40,37, 42,77, 45,82, 43,25.

15 Todos los tableros de espuma de la tabla 2 eran dimensionalmente estables. Las dimensiones se midieron a los 15 minutos de la extrusión y luego después de 14 y 28 días. El cambio en cualquier dimensión determinada fue menor del 1% y el cambio global en densidad con respecto a la densidad reciente estaba dentro del 2%.

20 Según otro aspecto de la presente invención, y además de los beneficios de usar formiato de metilo como agente de soplado previamente explicado, tal como compensar el impacto no deseado asociado con agentes de soplado en uso actual, el uso de formiato de metilo proporciona una ventaja adicional. Esto es, el formiato de metilo escapa de la espuma bastante rápidamente. Aproximadamente el 12% del formiato de metilo escapó del tablero de 0,5" de espesor en las primeras 3 horas después de la extrusión, y no se detectó nada después de 30 días usando un límite de detección de 500 ppm. Puesto que el formiato de metilo es el único componente inflamable necesario de las formulación espumable polimérica. El etano se puede sustituir por CO<sub>2</sub>. Aunque el etano es inflamable, también escapa de la matriz de espuma rápidamente, por lo que de nuevo no se requiere el uso de retardante de llama.

### 25 Ejemplo C

30 Se probaron varios agentes de soplado para uso en la formación de tableros o tableros de espuma aislantes con los resultados mostrados posteriormente en la tabla 3. Específicamente, se hicieron varios tableros de espuma de polímeros alquenilaromáticos útiles para aplicaciones aislantes a partir de mezclas de agentes de soplado comparativos y de agentes de soplado inventivos, según el proceso de extrusión descrito en general en el presente documento. La mezcla de agentes de soplado comparativos incluye cloruro de etilo – un agente de soplado COV y CAP, en combinación con el agente de cosoplado no COV HCFC-142b, y la mezcla de agentes de soplado inventivos incluye formiato de metilo, un agente de soplado no COV no CAP, en combinación con HCFC-142b.

35 Se debe advertir que para los varios ejemplos descritos en la tabla 3, cada tablero de espuma ejemplar se hizo con el mismo equipo operado exactamente de la misma manera; la única variable es la composición de la mezcla de agentes de soplado. Cada una de las espumas de polímeros alquenilaromáticos se hizo en una línea de extrusión en serie que emplea extrusores de un único husillo de 1,0" y 1,5" (2,54 cm y 3,81 cm) equipados con tres puertos en el extrusor primario para inyectar líquidos comprimidos. La velocidad de salida fue de 10 lb/h (76 gramos/segundo).  
40 Las muestras de polímero usadas eran poliestireno resistente a altas temperaturas para uso general que tenía un índice de fluidez de 1,6 (PS1); y poliestireno reivindicado del proceso de tableros aislantes comerciales del

## ES 2 401 168 T3

solicitante que tiene un índice de fluidez de 11,5 (PS3). Se añadió talco en la cantidad de hasta aproximadamente el 2,0% de la cantidad de poliestireno (PS1 + PS3). Se usó un troquel plano y el extrusado expandido se dirigió a un sistema de dar forma para formar tableros de espuma con dimensiones nominales de 5,0" (anchura) x 0,5" (espesor) (12,7 cm x 1,3 cm).

La tabla 3 proporciona varias formulaciones inventivas ejemplares usadas para preparar tableros de espuma aislantes de un extrusado que incluye poliestireno, talco, formiato de metilo y HFC-142b, según la presente invención. También se muestran varias formulaciones comparativas que incluyen, poliestireno, talco, cloruro de etilo y HFC-142b. Además, la tabla 3 proporciona la temperatura de fusión de cada una de formulaciones espumables comparativas e inventivas antes de la extrusión. La tabla 3 también proporciona la densidad, valor R y tamaño de célula del tablero o tablón correspondiente formado a partir de las varias formulaciones comparativas e inventivas ejemplares.

**Tabla 3**

<i>Ejemplo</i>	<i>Comp</i>	<i>Comp</i>	<i>Comp</i>	<i>Comp</i>	<i>Comp</i>	<i>Inv</i>	<i>Inv</i>	<i>Inv</i>	<i>Inv</i>	<i>Inv</i>
PS1 (% en peso) <sup>1</sup>	58,00	58,00	58,00	58,00	58,00	58,00	58,00	58,00	58,00	58,00
PS3 (% en peso) <sup>1</sup>	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00	38,00
RL (% en peso) <sup>1</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Talco (% en peso) <sup>1</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Cloruro de etilo (ppc) <sup>2</sup>	2,35	2,58	2,68	2,69	2,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Formiato de metilo (ppc) <sup>2</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,17	2,35	2,63	2,61	2,92
HCFC-142b (ppc) <sup>2</sup>	5,48	6,01	6,24	6,27	6,43	5,64	6,06	6,68	6,64	6,74
Temp. de fusión (°C) <sup>3</sup>	127	127	127	126	126	133	136	136	126	126
Densidad reciente (pcf) <sup>4,5</sup>	2,31	2,29	2,12	2,02	2,12	2,23	2,12	1,86	2,13	2,10
Valor R reciente (/pulgada) <sup>4,6</sup>	6,19	6,13	6,06]	6,02	6,06	6,04	5,91	5,71	6,17	6,06
Valor R a los 7 días (/pulgada) <sup>6</sup>	4,94	4,96	4,91	4,85	4,90	4,76	4,69	4,57	4,95	4,85
Tamaño de célula, DM (mm) <sup>7,8</sup>	0,361	0,337	0,386	0,340	0,330	0,304	0,366	0,421	0,369	0,379
Tamaño de célula, DT (mm) <sup>7,8</sup>	0,447	0,407	0,482	0,428	0,407	0,428	0,399	0,423	0,474	0,393
Tamaño de célula, DN (mm) <sup>7,8</sup>	0,376	0,376	0,406	0,390	0,389	0,414	0,411	0,464	0,450	0,414

*Comp* – Ejemplo comparativo

*Inv* – ejemplo inventivo

1. % en peso = peso del componente/peso de (PS1 + PS3 + RL + talco);  
RL es el retardante de llama hexabromociclododecano

2. ppc = partes del componente agente de soplado por cien partes de (PS1 + PS3 + RL + talco)

3. La temperatura justo antes de que la formulación espumada entre al troquel

4. Las medidas recientes se hicieron a los 15 minutos de la extrusión

5. Determinada midiendo dimensiones y masa de una muestra nominal de 4" x 15" x 0,5" \*

6. R es en ft<sup>2</sup>·h·°F/Btu. La resistencia térmica determinada usando ASTM C518

7. Tamaño de célula determinado usando ASTM D3576

8. DM, DT y DN – dirección de la máquina, transversal y normal, respectivamente

Los valores R recientes dados en la tabla son, cuando se expresan en unidades del SI (por cm), respectivamente; 2,44, 2,41, 2,39, 2,37, 2,39, 2,38, 2,33, 2,25, 2,42, 2,39. Los valores R a los 7 días dados en la tabla son, cuando se expresan en unidades del SI (por cm), respectivamente; 1,94, 1,95, 1,93, 1,91, 1,93, 1,87, 1,85, 1,80, 1,95, 1,91.

\*(10,2 cm x 38,1 cm x 1,6 cm)

Las densidades recientes dadas en la tabla son, cuando se expresan en unidades del SI (kg/m<sup>3</sup>), respectivamente; 37,01, 31,69, 33,96, 32,36, 33,96, 35,72, 33,96, 29,80, 34,12, 33,64.

Todos los tableros de espuma de la tabla 3 eran dimensionalmente estables.

Las dimensiones se midieron a los 15 minutos de la extrusión y luego después de 14 y 28 días. El cambio en cualquier dimensión determinada fue menor del 1% y el cambio global en densidad con respecto a la densidad reciente estaba dentro del 2%.

- 5 Los resultados presentados en la tabla 3 demuestran que el formiato de metilo, no COV, puede sustituir a los agentes de soplado peligrosos tal como cloruro de etilo, sin sacrificar la eficacia del proceso y las características de producto, tales como densidad, tamaño de célula y valores R. Las mezclas de agentes de soplado inventivas ofrecen por tanto ventajas significativas comparadas con las mezclas de agentes de soplado actualmente usadas. Aunque los ejemplos B y C se han descrito en términos de tableros extruidos, se pueden hacer productos similares usando
- 10 bolas expandibles y los procesos mostrados en las figuras 2 y 3 sin separarse de las formulaciones mostradas en las tablas 2 y 3.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una formulación de agentes de soplado para formar un artículo de espuma que comprende:  
 formiato de metilo; y  
 al menos un agente de cosoplado seleccionado del grupo que consiste en:  
 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), dióxido de carbono y una combinación de los mismos.
- 10 2. Una formulación de agentes de soplado según la reivindicación 1, para formar un artículo de espuma que comprende:  
 formiato de metilo; y  
 al menos un agente de cosoplado seleccionado del grupo que consiste en:  
 15 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), dióxido de carbono y una combinación de los mismos; y  
 al menos un agente de cosoplado adicional seleccionado del grupo que consiste en un hidrocarburo,  
 fluoruro de metilo, difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), perfluorometano,  
 clorodifluorometano (HCFC-22), cloruro de metileno, cloruro de etilo, fluoruro de etilo, 1,2-difluoroetano  
 (HFC-152), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), pentafluoroetano (HFC-125),  
 20 perfluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC 142b), 1,1-  
 dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), difluoropropano,  
 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-  
 236ea), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), perfluoropropano, 2,2,4,4,4-pentafluorobutano  
 (HFC-365mfc), perfluorobutano, perfluorociclobutano, fluoruro de vinilo, un éster, un acetal, un alcohol, un  
 25 carbonato, una amina, una cetona, un agente inorgánico y un agente de soplado químico.
3. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 2, en donde el al menos un agente de cosoplado  
 adicional comprende un hidrocarburo.
- 30 4. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 3, en donde el hidrocarburo es un hidrocarburo de  
 C2 a C5.
5. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 4, en donde el hidrocarburo es isobuteno,  
 isopentano o ciclopentano.
- 35 6. La formulación de agentes de soplado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el al menos un  
 agente de cosoplado comprende dióxido de carbono.
7. La formulación de agentes de soplado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un  
 40 agente de cosoplado comprende 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).
8. Una formulación de agentes de soplado para formar un artículo de espuma que comprende:  
 formiato de metilo; y  
 45 un hidrocarburo; y dióxido de carbono.
9. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 8, en donde el hidrocarburo es un hidrocarburo de  
 C2 a C5.
- 50 10. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 9, en donde el hidrocarburo es isobuteno,  
 isopentano o ciclopentano.
11. La formulación de agentes de soplado de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende además  
 55 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).
12. Una formulación de agentes de soplado para formar un artículo de espuma que comprende:  
 formiato de metilo; y  
 60 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).
13. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 12, que comprende además un hidrocarburo.
14. La formulación de agente de soplado de la reivindicación 13, en donde el hidrocarburo es un hidrocarburo de  
 65 C2 a C5.

15. La formulación de agente de soplado de la reivindicación 14, en donde el hidrocarburo es isobuteno, isopentano o ciclopentano.
- 5 16. Una formulación de agentes de soplado para formar un artículo de espuma que comprende:  
formiato de metilo; y  
dióxido de carbono
- 10 17. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 16, que comprende además un hidrocarburo.
18. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 17, en donde el hidrocarburo es un hidrocarburo de C2 a C5.
- 15 19. La formulación de agentes de soplado de la reivindicación 18, en donde el hidrocarburo es isobuteno, isopentano o ciclopentano.

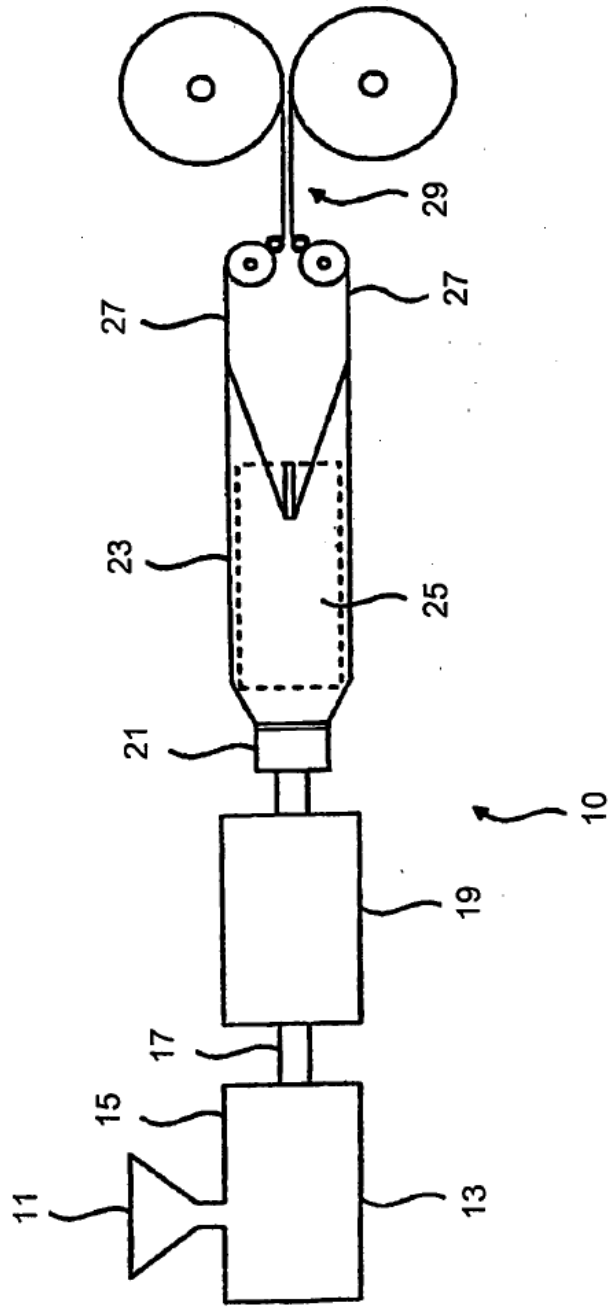


FIGURA 1

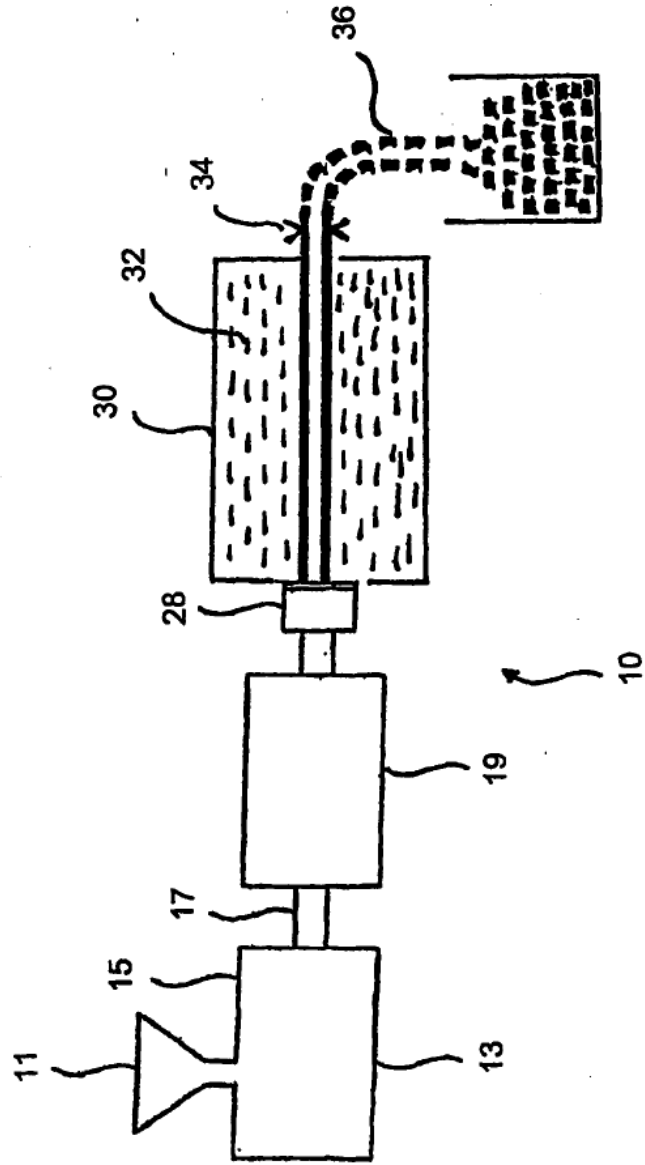


FIGURA 2

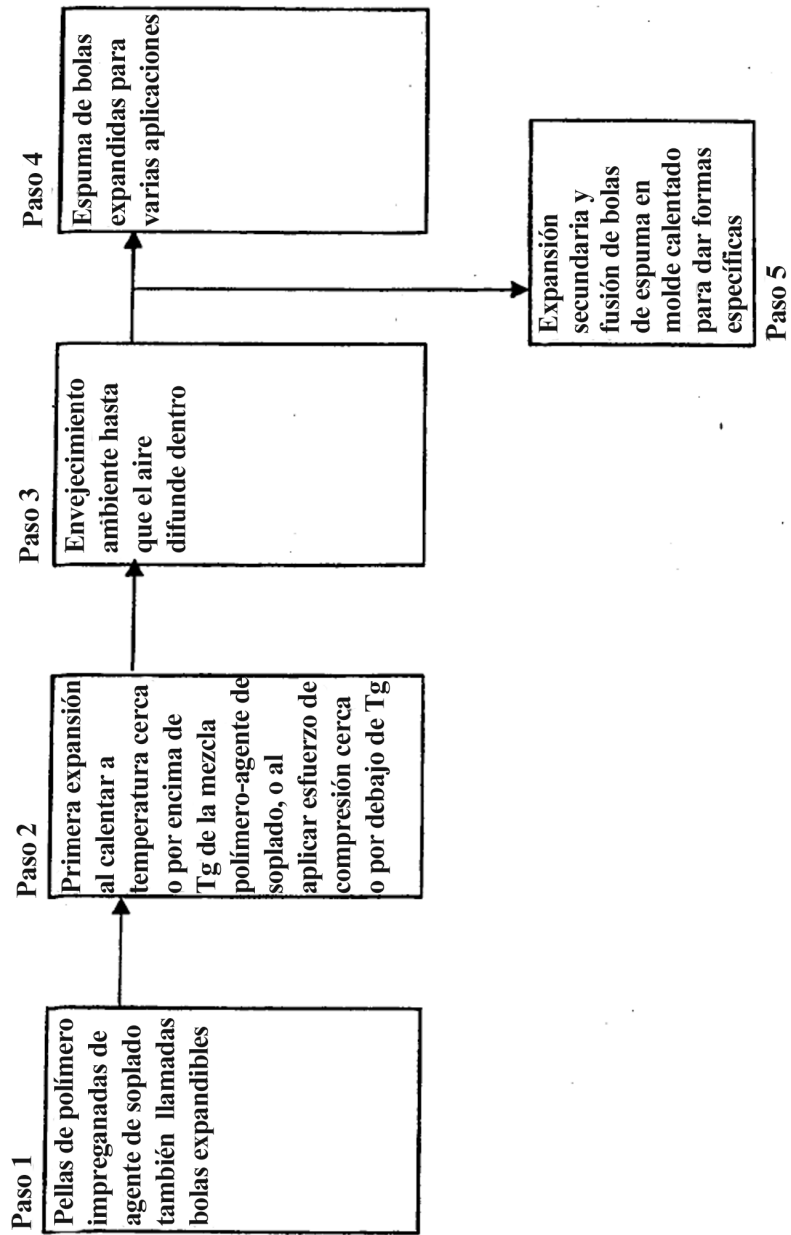


FIGURA 3

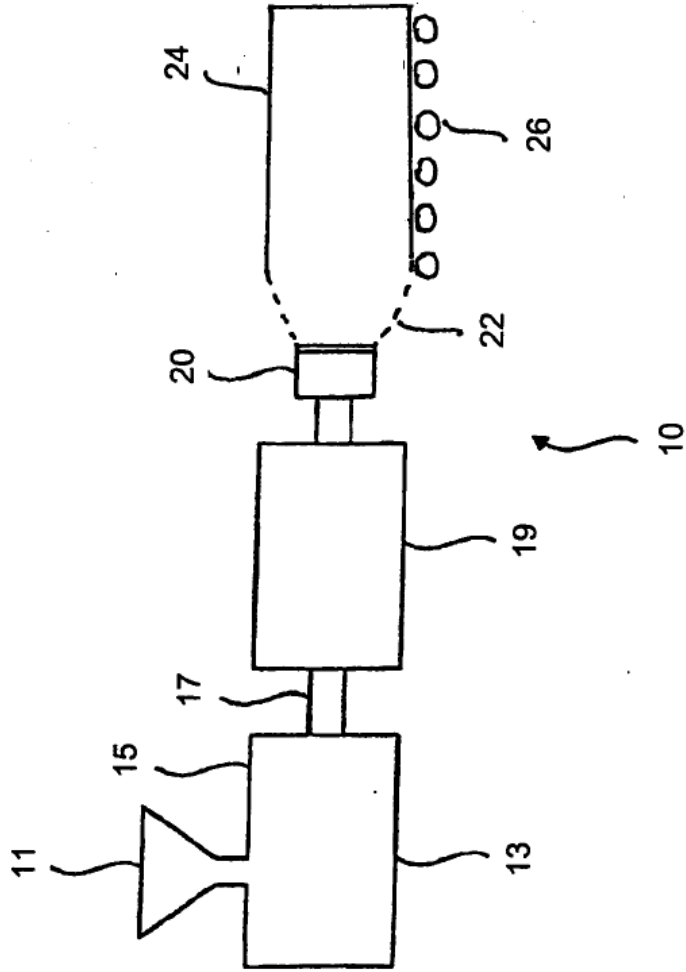


FIGURA 4