

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 472**

51 Int. Cl.:

C08J 9/04 (2006.01)

C08J 9/06 (2006.01)

B29C 44/50 (2006.01)

C08K 5/02 (2006.01)

C08L 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2013 PCT/US2013/051391**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14015315**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2013 E 13819975 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2875068**

54 Título: **Agentes de soplado para espuma de poliestireno extruida y espuma de poliestireno extruida, y métodos de espumación**

30 Prioridad:

19.07.2012 US 201261673603 P

11.09.2012 US 201261699556 P

15.03.2013 US 201361801980 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

115 Tabor Road

Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

BOWMAN, JAMES M. y

WILLIAMS, DAVID J.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 645 472 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 soplado para espuma de poliestireno extruida y espuma de poliestireno extruida, y métodos de espumación

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones, a métodos y a sistemas que tienen utilidad en relación con espumas termoplásticas extruidas, incluyendo particularmente en relación con agentes de soplado, composiciones espumables, espumas, y artículos hechos con o de espumas. En aspectos preferidos, la presente invención se refiere a tales composiciones que comprenden al menos una olefina multihalogenada y al menos un componente adicional, que es otra olefina multihalogenada u otro compuesto que no es una olefina multihalogenada.

ANTECEDENTES

Los fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado un uso muy amplio en muchas aplicaciones comerciales e industriales, incluyendo como propelentes de aerosoles y como agentes de soplado. Debido a ciertos problemas medioambientales sospechosos, incluyendo los potenciales relativamente elevados de calentamiento global, asociados con el uso de algunas de las composiciones que se han usado hasta ahora en estas aplicaciones, se ha hecho cada vez más deseable usar fluidos que tengan un potencial de agotamiento de ozono bajo o incluso nulo, tales como hidrofluorocarbonos ("HFCs"). De este modo, es deseable el uso de fluidos que no contengan cantidades sustanciales de clorofluorocarbonos ("CFCs") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFCs"). Además, algunos fluidos de HFC pueden tener potenciales de calentamiento global relativamente elevados asociados con ellos, y es deseable usar hidrofluorocarbono u otros fluidos fluorados que tengan potenciales de calentamiento global tan bajos como sea posible, mientras mantienen el comportamiento deseado en las propiedades de uso.

Como se ha sugerido anteriormente, la preocupación ha sido creciente en años recientes sobre el daño potencial a la atmósfera y al clima de la tierra, y ciertos compuestos a base de cloro se han identificado como particularmente problemáticos a este respecto. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFCs), hidroclorofluorocarbonos (HCFs) y similares) en muchas aplicaciones se ha hecho desfavorable debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con muchos de tales compuestos. De este modo, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarbonos e hidrofluorocarbonos que sean alternativas atractivas a las composiciones usadas hasta ahora en estas y otras aplicaciones. Por ejemplo, se ha hecho deseable modernizar los sistemas que contienen cloro, tales como sistemas de agentes de soplado o sistemas de refrigeración, sustituyendo compuestos que contienen cloro por compuestos que no contienen cloro que no agotarán la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HFCs). En general, la industria está buscando continuamente nuevas mezclas a base de fluorocarbonos que ofrezcan alternativas a, y se consideren sustitutos medioambientalmente más seguros para, los CFCs y HCFCs. Sin embargo, en muchos casos se considera importante que cualquier sustituto potencial también debe poseer esas propiedades presentes en muchos de los fluidos más ampliamente usados, tales como impartir propiedades aislantes térmicas excelentes y otras características de la espuma deseables cuando se usan como agentes de soplado, tales como estabilidad química apropiada, poca o ninguna toxicidad, poca o ninguna inflamabilidad, entre otras.

Además, generalmente se considera deseable que los sustitutos de agentes de soplado de CFC sean eficaces sin cambios importantes de manipulación a sistemas generadores de espuma convencionales.

Los métodos y composiciones para obtener materiales espumados convencionales, tales como, por ejemplo, materiales termoplásticos, son conocidos desde hace mucho tiempo. Estos métodos y composiciones han utilizado típicamente agentes de soplado químicos y/o físicos para formar la estructura espumada en una matriz polimérica. Tales agentes de soplado han incluido, por ejemplo, azocompuestos, diversos compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y clorofluorocarbonos (CFCs). Los agentes de soplado químicos sufren típicamente alguna forma de cambio químico, incluyendo la reacción química con el material que forma la matriz polimérica (habitualmente a una temperatura/presión predeterminada), que provoca la liberación de un gas, tal como nitrógeno, dióxido de carbono, o monóxido de carbono. Uno de los agentes de soplado químicos más frecuentemente usados es el agua. Los agentes de soplado físicos se disuelven típicamente en el polímero o material precursor del polímero, y después se expanden volumétricamente (nuevamente a una temperatura/presión predeterminada) para contribuir a la formación de la estructura espumada. Los agentes de soplado físicos se usan frecuentemente en relación con espumas termoplásticas, aunque se pueden usar agentes de soplado químico en lugar de, o además de, agentes de soplado físicos en relación con la espuma termoplástica. Por ejemplo, se sabe cómo usar agentes de soplado químicos en relación con la formación de espumas a base de policloruro de vinilo. Por supuesto, es posible que ciertos compuestos y las composiciones que los contienen puedan constituir a la vez un agente de soplado químico y físico.

Otra clase conocida de agentes de soplado son los fluorocarbonos parcialmente hidrogenados no clorados (denominados "HFCs"). Ciertos HFCs que se usan actualmente como agentes de soplado tienen al menos un problema potencialmente serio, a saber, que generalmente tienen propiedades de conductividad térmica intrínsecas relativamente elevadas (es decir, mal aislamiento térmico). Por otro lado, las espumas obtenidas con algunos de los

agentes de soplado de HFC más modernos, tales como $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ("HFC-245fa"), ofrecen un aislamiento térmico mejorado, debido en parte a la baja conductividad térmica del vapor de HFC-245fa, y debido en parte a la estructura de celda fina que HFC-245fa imparte a las espumas. Incluso los HFCs más modernos, tales como HFC-245fa, HFC-134a, HFC-365mfc, y otros, exhiben un potencial de calentamiento global mayor que el deseable, aunque bajo con respecto a otros HFCs. De este modo, el uso de HFCs como agentes de soplado en el aislamiento de espumas, particularmente aislamiento de espumas rígidas, ha dado como resultado que los HFCs sean candidatos menos deseables para agentes de soplado en aislamiento de espumas comerciales.

También se conocen agentes de soplado de tipo hidrocarburos. Por ejemplo, la patente U.S. nº 5.182.309, de Hutzen, enseña el uso de iso- y pentano normal en diversas mezclas de emulsión. Otro ejemplo de agentes de soplado de tipo hidrocarburo es el ciclopentano, como se enseña por la patente U.S. nº 5.096.933 de Volkert. Aunque muchos agentes de soplado de tipo hidrocarburo, tales como ciclopentano, e isómeros de pentano, son agentes que no agotan el ozono y que muestran un potencial de calentamiento global muy bajo, tales materiales son mucho menos deseables debido a que las espumas producidas a partir de estos agentes de soplado carecen del mismo grado de eficiencia de aislamiento térmico que las espumas obtenidas con, por ejemplo, el agente de soplado HFC-245fa. Además, los agentes de soplado de tipo hidrocarburo son extremadamente inflamables, lo que es indeseable. También, ciertos agentes de soplado de tipo hidrocarburo tienen una miscibilidad inadecuada en ciertas situaciones con material a partir del que se forma la espuma, tales como muchos de los poliesterpoliioles usados habitualmente en espuma de poliuretano modificada con poliisocianurato. El uso de estos alcanos requiere frecuentemente un tensioactivo químico para obtener una mezcla adecuada. La patente U.S. nº 2012.128964 describe en una de sus realizaciones una mezcla similar a un azeótropo binaria que consiste esencialmente en trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (trans-HFO-1233zd) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze). La mezcla similar a un azeótropo binaria se usa en el ejemplo 16 para la producción de espuma de poliestireno de baja densidad mediante extrusión. De este modo, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones que sean alternativas atractivas a las composiciones usadas hasta ahora como agentes de soplado en estas y otras aplicaciones. Los solicitantes han reconocido así una necesidad de nuevos compuestos y composiciones a base de fluorocarbonos que ofrezcan alternativas eficaces a, y se consideren sustitutos medioambientalmente más seguros para, los CFCs y HCFCs. Sin embargo, generalmente se considera muy deseable que cualquier sustituto potencial debe poseer también propiedades, o impartir propiedades a la espuma, que sean al menos comparables a las asociadas con muchos de los agentes de soplado más ampliamente usados, tales como conductividad térmica en fase de vapor (factor k bajo), poca o ninguna toxicidad, entre otras.

Una de tales propiedades potencialmente importantes en muchas aplicaciones es la inflamabilidad. Esto es, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluyendo particularmente en aplicaciones de agentes de soplado, usar composiciones que son poco inflamables o nada inflamables. Como se usa aquí, el término "nada inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determina que no son inflamables según se determina de acuerdo con el estándar de ASTM E-681, fechado en 2002, que se incorpora aquí como referencia. Desafortunadamente, muchos HFCs, que de otro modo pueden ser deseables para el uso en composiciones de agentes de soplado de espumas, no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son cada uno inflamables, y por lo tanto no son viables para uso en muchas aplicaciones.

El uso de agentes de soplado de tipo olefina halogenada, incluyendo hidrofluoroolefinas (HFOs) e hidroclorofluoroolefinas (HCFOs), también es conocido, como se describe, por ejemplo, en el documento US 2009/0305876, que se asigna al cesionario de la presente invención. La publicación '876 describe el uso de composiciones de agentes de soplado que comprenden a la vez tanto un componente de HFO como un componente de HCFO. Identificadas específicamente como ventajosas son las combinaciones de HFO-1234 y/o HCFO-1233. Por ejemplo, la sexta entrada en la Tabla en la página 13 de la publicación '876 describe composiciones de agentes de soplado que comprenden tanto HCFO1233zd como trans-HFO-1234ze, identificándose la cantidad de trans-HFO-1234ze como oscilando de 1 a 99% en peso, y de alrededor de 1 a alrededor de 20% en peso, y de alrededor de 80% a alrededor de 99%. También se describe el uso de las composiciones de la patente '876 para obtener espumas termoplásticas.

La publicación US 2010/0105789 también describe la posibilidad de usar un agente de soplado para espumas termoplásticas que comprende tanto un HFO como un HCFO. La descripción indica que el HFO puede incluir, pero no se limita a, 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), cis- y/o trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234yf), y mezclas de los mismos. La descripción indica que el HCFO es (cis y/o trans)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), particularmente el isómero trans, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno, y mezclas de los mismos. La publicación '789 describe y ejemplifica solamente dos combinaciones, a saber, (1) HFO-1243zf y HCFO-1233zd. y (2) HFO-1234yf y HCFO-1233zd. Con una excepción, todas las combinaciones propuestas por la publicación '789 producen espumas termoplásticas que tienen una densidad mayor que 50 kg/m^3 , y la única combinación que logra una densidad por debajo de 50 kg/m^3 utiliza 4% en peso de HFO-1243zf, que se sabe que tiene ciertas propiedades indeseables, incluyendo propiedades de inflamabilidad indeseables como se menciona anteriormente.

A pesar de las descripciones en cada una de la publicación '876 y de la publicación '789, los solicitantes han

apreciado que se puede lograr una ventaja inesperada en relación con la formación de espumas termoplásticas extruidas, y en particular espumas de poliestireno extruidas, combinando, para uso en el agente de soplado, trans-HFO-1234ze y trans-HCFO-1233zd según limitaciones específicas, como se describe aquí posteriormente.

SUMARIO

- 5 Los solicitantes han encontrado que se pueden lograr ventajas inesperadas con respecto a espumas de poliestireno extruido (XPS) cuando se forman composiciones espumables que comprenden: (a) resina espumable, que comprende particular y preferiblemente, y en ciertas realizaciones preferidas, que consiste esencialmente en, poliestireno espumable; y (b) un agente de soplado que comprende (i) transHFO-1234ze en una cantidad mayor que alrededor de 3% en peso a menor que alrededor de 8% en peso de la composición espumable; y (ii) mayor que
10 alrededor de 2% en peso de trans-1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (transHCFO-1233zd) en la composición espumable, con la condición de que la concentración de componente (i) y (ii) juntos en la composición espumable no sea mayor que alrededor de 15% de la composición espumable, e incluso más preferiblemente no mayor que 12% en peso de la composición espumable. En ciertas realizaciones preferidas, la cantidad de trans-HFO-1234ze es mayor que alrededor de 4% en peso y no mayor que alrededor de 7% en peso, e incluso más preferiblemente no mayor que 6%
15 en peso, de la composición espumable. En ciertas realizaciones se prefiere que el agente de soplado total en la composición, incluyendo cualesquiera componentes de coagente de soplado, además de HFO-1234ze y HFO-1233zd, no sea mayor que alrededor de 15% de la composición espumable, más preferiblemente no mayor que 12% en peso de la composición espumable, e incluso más preferiblemente no mayor que 10% en peso de la composición espumable.
- 20 Para realizaciones preferidas de la presente invención dirigidas a espumas y métodos para obtener espumas termoplásticas que aíslan térmicamente, e incluso más particularmente espumas de XPS que aíslan térmicamente, los solicitantes han encontrado que se pueden formar espumas con propiedades aislantes térmicas ventajosas y con una densidad ventajosamente baja usando composiciones de agentes de soplado formadas a partir de composiciones espumables que comprenden: (a) resina espumable, que comprende particular y preferiblemente poliestireno espumable, y en ciertas realizaciones, que consiste esencialmente en poliestireno espumable; y (b) un agente de soplado que comprende (i) transHFO-1234ze en una cantidad no menor que alrededor de 3% en peso pero no mayor que alrededor de 6% en peso de la composición espumable; y (ii) transHCFO-1233zd en una cantidad no menor que alrededor de 3% en peso y no mayor que alrededor de 10%, con la condición de que la concentración de componente (i) y (ii) juntos en la composición espumable no sea menor que alrededor de 8% en peso y no mayor que alrededor de 14% de la composición espumable, e incluso más preferiblemente no mayor que 12% en peso de la composición espumable. En muchas de tales realizaciones preferidas, la espuma termoplástica de baja densidad tiene una densidad no mayor que 50 kg/m³, más preferiblemente no mayor que alrededor de 40 kg/m³, y al mismo tiempo tiene una conductividad térmica no mayor que 25 mW/m-K, más preferiblemente no mayor que alrededor de 25 mW/m-K, e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 20 mW/m-K.
- 30 En ciertas realizaciones preferidas, la concentración de HFO-1234ze es alrededor de la misma que o mayor que la concentración de HCFO-1233ze en la composición.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

- Los solicitantes creen que, en general, las composiciones que satisfacen los requisitos que tienen los componentes (i) y (ii) como se especifican aquí son generalmente eficaces y exhiben utilidad en composiciones de agentes de soplado, y en particular agentes de soplado para espuma termoplástica extruida y en procedimientos de extrusión de termoplásticos, e incluso más preferiblemente en los que el termoplástico es XPS, según las enseñanzas contenidas aquí. Las propiedades ventajosas de las composiciones de agentes de soplado, y las espumas de XPS formadas a partir de ellas, incluyen, en las realizaciones preferidas: un elevado comportamiento de aislamiento térmico (factores K bajos); un nivel bajo de toxicidad; niveles elevados de amabilidad medioambiental (incluyendo un bajo GWP, ningún efecto ODP, sin VOC); poca o ninguna inflamabilidad; un grado elevado de solubilidad en el termoplástico, particularmente poliestireno; un nivel elevado de procesabilidad (por ejemplo, como se mide mediante reología de fusión cargada de gas) para formar espumas que tienen estructuras y propiedades que son muy ventajosas.

- Como se menciona anteriormente, un aspecto de la presente invención proporciona métodos para formar espumas de poliestireno extruidas usando un agente de soplado en el que la cantidad de transHFO-1234ze es mayor que alrededor de 3% en peso, pero menor que alrededor de 8% en peso de la composición espumable, a la vez que requiere simultáneamente que la cantidad de agente de soplado total en la composición espumable sea mayor que alrededor de 6% en peso y no mayor que alrededor de 15% en peso de la composición espumable. Los solicitantes reconocen que es posible llevar a cabo métodos para producir espumas termoplásticas extruidas en general, y espumas de XPS en particular, usando agentes de soplado que contienen HFO-1234ze fuera de tales intervalos de concentración, y/o concentraciones de agentes de soplado totales fuera de estos intervalos. Sin embargo, y sin estar atados por o a cualquier teoría particular de operación, los solicitantes han encontrado que se pueden lograr ventajas inesperadas mediante la interacción sinérgica de los componentes (i) y (ii) cuando están presentes en las cantidades requeridas por la presente invención, y que esta interacción produce ventajas de procesamiento y/u otras ventajas en relación con la formación de espumas de poliestireno extruidas de baja densidad. Como se explica con más detalle aquí en lo sucesivo, los presentes inventores han encontrado que la capacidad para lograr una espuma
50
55
60

de baja densidad, y en particular una espuma de baja densidad que tenga una densidad menor que alrededor de 45 kg/m³, e incluso más preferiblemente menor que alrededor de 40 kg/m³, que tenga un tamaño de celda promedio ventajoso y/o excelentes propiedades de transferencia de calor, se mejora seleccionando un agente de soplado que comprende los componentes (i) y (ii) en los intervalos de concentración descritos aquí. Aunque es posible obtener una espuma de baja densidad usando trans-HFO-1234ze solo, los solicitantes han encontrado que se puede lograr inesperadamente una mejora en las propiedades globales de la espuma y/o ventajas de procesamiento usando la presente composición de soplado. El uso de la composición de agente de soplado según la presente invención da como resultado la capacidad para formar, en un procedimiento de extrusión estable que usa un agente de soplado medioambientalmente amigable, una espuma que es a la vez: (1) de baja densidad (como se define en lo sucesivo); (2) tiene un tamaño de celda favorable; y (3) tiene un comportamiento de aislamiento térmico excelente.

Una ventaja inesperada de la presente invención es la capacidad de las composiciones inventivas para lograr espuma de poliestireno de baja densidad que tiene al mismo tiempo una excelente conductividad térmica, particular y preferiblemente cuando se usa en un equipo de extrusión estándar y en condiciones usadas normalmente con el uso de agentes de soplado previos, tales como HFC-134a, HFC-152a, y HFC-245fa. Como se usa aquí, la expresión baja densidad significa espumas que tienen una densidad no mayor que alrededor de 50 kg/m³. En ciertas realizaciones, los métodos producen espumas que tienen una densidad de alrededor de 30 a menos de alrededor de 45 kg/m³, e incluso más preferiblemente de alrededor de 30 a menos de alrededor de 40 kg/m³.

En ciertas formas preferidas, las composiciones del agente de soplado de la presente invención tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) no mayor que alrededor de 1000, más preferiblemente no mayor que alrededor de 500, e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 150. En ciertas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones no es mayor que alrededor de 100, e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 75. Como se usa aquí, "GWP" se mide con relación al de dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte temporal de 100 años, como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que se incorpora aquí como referencia.

En ciertas formas preferidas, las presentes composiciones también tienen preferiblemente un Potencial de Agotamiento de Ozono (ODP) no mayor que 0,05, más preferiblemente no mayor que 0,02, e incluso más preferiblemente alrededor de cero. Como se usa aquí, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que se incorpora aquí como referencia.

COAGENTES DE SOPLADO

Como se menciona anteriormente, un aspecto de las realizaciones preferidas de la presente invención es el requisito de al menos 3% en peso de transHCFO-1233zd para actuar como un coagente de soplado.

También se pueden incluir otros coagentes de soplado, dependiendo de la aplicación particular que se persigue, con la condición de que tal adición no tenga un efecto sustancialmente negativo sobre los parámetros de comportamiento preferidos descritos aquí. El otro coagente de soplado según la presente invención puede comprender un agente de soplado físico, un agente de soplado químico, o un coagente de soplado que tenga una combinación de propiedades de agente de soplado físico y químico. Tales otros coagentes de soplado pueden incluir, pero no se limitan a: uno o más haloalquenos distintos de transHFO-1234ze y transHCFO-1233zd, incluyendo cisHFO-1234ze y cisHCFO-1233zd; hidrocarburos; hidrofluorocarbonos (HFCs); éteres; alcoholes; aldehídos; cetonas; formiato de metilo; ácido fórmico; agua; trans-1,2-dicloroetileno; dióxido de carbono, y combinaciones de cualesquiera dos o más de estos. Los ejemplos de tales coagentes de soplado posibles se describen en la patente US 8.420.706, que es poseída por el propietario de la presente solicitud. Según ciertas realizaciones preferidas, el otro coagente de soplado comprende uno o más de: uno o más alcoholes, preferiblemente uno o más alcoholes de C1-C4, e incluso más preferiblemente, metanol, etanol, propanol e isopropanol, prefiriéndose el etanol para ciertas realizaciones; HFC-152a; éter dimetilico; acetona; uno o más hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos de C1-C4, e incluso más preferiblemente hidrocarburos de C4, prefiriéndose el isobuteno para ciertas realizaciones; CO₂; y agua.

OTROS COMPONENTES

Otros componentes/compuestos adicionales opcionales que se pueden incluir según la necesidad o requisito particular de uso incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos, modificadores de polímeros, agentes de endurecimiento, colorantes, tintes, potenciadores de la solubilidad, modificadores de la reología, agentes plastificantes, supresores de la inflamabilidad, agentes antimicrobianos, modificadores de la reducción de la viscosidad, cargas, modificadores de la presión de vapor, agentes nucleantes, catalizadores, y similares. En ciertas realizaciones preferidas, también se pueden incorporar en las composiciones del agente de soplado de la presente invención agentes dispersantes, estabilizantes de las celdas, y otros aditivos. Ciertos tensioactivos se añaden opcional pero preferiblemente para servir como estabilizantes de las celdas. Algunos materiales representativos se venden con los nombres de DC-193, B-8404, y L-5340, que son, generalmente, copolímeros de bloques de polisiloxano polioxilquileno, tales como los descritos en las patentes U.S. n^{os} 2.834.748, 2.917.480, y 2.846.458.

Otros aditivos opcionales para la mezcla de agentes de soplado pueden incluir retardantes de la llama, tales como fosfato de tri(2-cloroetilo), fosfato de tri(2-cloropropilo), fosfato de tri(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, policloruro de vinilo, y similares.

5 Con respecto a los agentes nucleantes, todos los compuestos y materiales conocidos que tienen funcionalidad nucleante están disponibles para uso en la presente invención, incluyendo particularmente talco. En ciertas realizaciones muy preferidas, un agente nucleante, y particularmente talco, se incluye en la composición espumable, preferiblemente en cantidades de hasta alrededor de 1%.

10 Por supuesto, también se pueden incluir en las presentes composiciones otros compuestos y/o componentes que modulan una propiedad particular de las composiciones (tal como por ejemplo el coste), y la presencia de tales compuestos y componentes está dentro del alcance de la invención.

15 Las composiciones espumables también incluyen un agente formador de espuma termoplástica, esto es, uno o más componentes capaces de formar espuma de poliestireno extruido (XPS). Como se usa aquí, la expresión "agente formador de espuma" se usa para referirse a un componente, o una combinación de componentes, que es capaz de formar una estructura de espuma de XPS, preferiblemente una estructura de espuma de XPS generalmente celular, con el agente de soplado contenido en una pluralidad de las celdas cerradas, y preferiblemente en sustancialmente todas las celdas cerradas. Las composiciones espumables de la presente invención incluyen tal componente o componentes y un agente de soplado según la presente invención.

20 En realizaciones preferidas de la presente invención, el uno o más componentes capaces de espumar comprenden materiales termoplásticos basados en o que contienen en proporción principal polímeros y/o resinas de estireno termoplásticos.

MÉTODOS Y SISTEMAS

25 Se contempla que todos los métodos y sistemas actualmente conocidos y disponibles para espumar una espuma, y en particular una espuma de XPS, sean fácilmente adaptables para uso en relación con la presente invención. Por ejemplo, los métodos de la presente invención requieren generalmente incorporar un agente de soplado según la presente invención en una composición espumable o formadora de espuma, y después espumar la composición, preferiblemente mediante una etapa o serie de etapas que incluye provocar la expansión volumétrica del agente de soplado según la presente invención. En general, se contempla que los sistemas y dispositivos actualmente usados para la incorporación del agente de soplado y para la espumación sean fácilmente adaptables para uso según la presente invención. De hecho, se cree que una ventaja de la presente invención es la provisión de un agente de soplado mejorado que es generalmente compatible con y produce resultados ventajosos e inesperados con respecto a los métodos y sistemas de espumación existentes, y particularmente métodos de extrusión para formar espumas termoplásticas, incluyendo preferiblemente XPS.

35 De este modo, un aspecto de la presente invención es el uso de los presentes agentes de soplado en relación con equipo de espumación convencional, tal como equipo de extrusión de espumación de poliestireno, en condiciones de procesamiento convencionales. Por lo tanto, los presentes métodos incluyen operaciones de tipo de mezcla maestra, operaciones de tipo amasado, adición de un tercer agente de soplado en corriente, y adición del agente de soplado en la cabeza de la espuma.

40 Con respecto a las espumas termoplásticas, los métodos preferidos comprenden generalmente introducir un agente de soplado según la presente invención en un material termoplástico, preferiblemente poliestireno ("PS"), y después someter el poliestireno PS a condiciones eficaces para provocar la espumación. Por ejemplo, la etapa de introducir el agente de soplado en el material termoplástico puede comprender introducir el agente de soplado en una extrusora de tornillo que contiene el termoplástico, y la etapa de provocar la espumación puede comprender reducir la presión en el material termoplástico mediante extrusión a través de una matriz y provocar de ese modo la expansión del agente de soplado y contribuir a la espumación del material.

45 Se apreciará por los expertos en la técnica, especialmente a la vista de la descripción contenida aquí, que el orden y la manera en la que se forma y/o se añade el agente de soplado de la presente invención a la composición espumable no afecta generalmente la operabilidad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de espumas extruibles, es posible que los diversos componentes del agente de soplado, incluyendo particularmente los componentes (i) y (ii), e incluso los otros componentes de la composición espumable, no se mezclen previamente a la introducción en el equipo de extrusión, o incluso que los componentes no se añadan en la misma localización en el equipo de extrusión. Además, el agente de soplado se puede introducir directamente o como parte de una premezcla, que entonces se añade posteriormente a otras partes de la composición espumable.

55 De este modo, en ciertas realizaciones puede ser deseable introducir uno o más componentes del agente de soplado en una primera localización en la extrusora, que está aguas arriba del lugar de adición de uno o más componentes adicionales del agente de soplado, con la expectativa de que los componentes se juntarán en la extrusora y/o operarán más eficazmente de esta manera. No obstante, en ciertas realizaciones, dos o más componentes del agente de soplado se combinan previamente y se introducen juntos en la composición espumable,

ya sea directamente o como parte de la premezcla, que entonces se añade posteriormente a otras partes de la composición espumable.

5 Aunque se pueden lograr ventajas según los requisitos de densidad preferidos identificados aquí, en aplicaciones preferidas los métodos preferidos producen espuma de baja densidad que también exhibe un tamaño promedio de celda que es de alrededor de 100 μm a alrededor de 1000 μm , más preferiblemente de alrededor de 200 a alrededor de 500 μm en ciertas realizaciones, y en ciertas realizaciones preferiblemente mayor que alrededor de 50 a alrededor de 200 μm .

10 Los solicitantes han encontrado que los métodos para formar poliestireno extruido según los aspectos preferidos de la presente invención tienen ventajas inesperadas, incluyendo la capacidad para lograr una espuma de baja densidad que tiene el tamaño promedio de celda preferido, en un procedimiento muy eficiente y eficaz. Más específicamente, los solicitantes han encontrado que se pueden lograr ventajas muy deseables e inesperadas en relación con los métodos de extrusión de espumas termoplásticas en general, y espumas de poliestireno en particular, para producir espuma termoplástica extruida de baja densidad, y preferiblemente poliestireno extruido, o
15 espuma de XPS, añadiendo al termoplástico un agente de soplado que comprende (i) transHFO-1234ze en una cantidad de alrededor de 3% en peso a menos de 8% en peso, e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 6% en peso en la composición espumable; y (ii) al menos un coagente de soplado que comprende transHCFO-1233zd, con la condición de que la cantidad total de dicho (i) y (ii) sea mayor que alrededor de 8% en peso y no mayor que alrededor de 15% en peso en la composición espumable. Para los fines de conveniencia, la expresión "% en peso en la composición espumable" se usa aquí algunas veces y se refiere a la concentración
20 basada en el peso combinado del agente de soplado y el termoplástico espumable.

También se contempla que en ciertas realizaciones puede ser deseable utilizar las presentes composiciones como agente de soplado cuando estén en el estado supercrítico o casi supercrítico.

LAS ESPUMAS

25 La invención también se refiere a todas las espumas (incluyendo, pero sin limitarse a, espuma de celda cerrada, espuma de celda abierta, espuma rígida, espuma flexible, piel integral, y similares) preparadas a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene un agente de soplado que comprende las composiciones de la invención. Se ha encontrado que una ventaja de las espumas es la capacidad para lograr, preferiblemente en relación con realizaciones termoplásticas, un comportamiento térmico excepcional, que se puede medir mediante el factor K o lambda, particular y preferiblemente a la vez que mantiene condiciones de procesamiento eficientes y
30 económicas.

Las espumas según la presente invención, en ciertas realizaciones preferidas, proporcionan uno o más rasgos, características y/o propiedades excepcionales, incluyendo: eficiencia de aislamiento térmico (particularmente para espumas termoendurecidas), estabilidad dimensional, resistencia a la compresión, envejecimiento de las propiedades de aislamiento térmico, todas ellas además del bajo potencial de agotamiento del ozono y bajo
35 potencial de calentamiento global asociados con muchos de los agentes de soplado preferidos de la presente invención. En ciertas realizaciones muy preferidas, la presente invención proporciona espuma termoplástica, incluyendo tal espuma conformada en artículos de espuma, que exhibe una conductividad térmica mejorada con respecto a las espumas obtenidas usando otra composición de agente de soplado en la misma cantidad global. En ciertas realizaciones muy preferidas, las espumas termoplásticas, y preferiblemente espumas de XPS, de la presente invención exhiben un factor k (mW/m-K) no mayor que alrededor de 25, más preferiblemente no mayor que
40 alrededor de 23, e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 20, medido a 40°F a alrededor de 24 horas después de la producción. Preferiblemente, el factor k se mide de acuerdo con ASTM C518-10. En realizaciones muy preferidas, las espumas de la presente invención logran los requisitos del factor k preferidos especificados aquí a la vez que tienen simultáneamente una densidad no mayor que alrededor de 50 kg/m^3 , más preferiblemente no mayor que alrededor de 45 kg/m^3 , e incluso más preferiblemente no mayor que alrededor de 40
45 kg/m^3 .

En otras realizaciones preferidas, las presentes espumas exhiben propiedades mecánicas mejoradas con respecto a las espumas producidas con agentes de soplado fuera del alcance de la presente invención. Por ejemplo, ciertas realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan espumas y artículos de espuma que tienen una
50 resistencia a la compresión que es superior a, y preferiblemente al menos alrededor de 10 por ciento relativo, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 15 por ciento relativo mayor que una espuma producida en condiciones sustancialmente idénticas utilizando un agente de soplado que consiste en ciclopentano. Además, en ciertas realizaciones se prefiere que las espumas producidas según la presente invención tengan resistencias a la compresión que sean, en una base comercial, comparables a la resistencia a la compresión producida obteniendo
55 una espuma en las condiciones sustancialmente similares, excepto en las que el agente de soplado consiste en HFC-245fa. En ciertas realizaciones preferidas, las espumas de la presente invención exhiben una resistencia a la compresión de al menos alrededor de 12,5% de rendimiento (en las direcciones paralela y perpendicular), e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 13% de rendimiento en cada una de dichas direcciones.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar la presente invención pero sin limitar su alcance.

EjemPLOS 1-8 ESPUMA DE XPS A PARTIR DE TRANS-HFO-1234ZE Y 1233ZD

Se llevaron a cabo experimentos de extrusión de espumas en una extrusora de doble tornillo que gira en el sentido contrario Leistriz de 50 mm montada para el procesamiento de espumas. En la Figura 1 se proporciona una ilustración esquemática de la extrusora. Se operó a un caudal de resina nominal de 20 kg/h. La velocidad del tornillo se ajustó a 60 rpm. Los agentes de soplado se inyectaron por separado en la extrusora usando bombas de cromatografía de líquidos, con sus caudales ajustados para proporcionar la composición de amasado deseada. Las concentraciones del agente espumante se escogieron para producir espumas de baja densidad, típicamente menores que 75 kg/m³, óptimamente próxima a 40 kg/m³. Los datos de pérdida de peso se monitorizaron constantemente para asegurar que los caudales nominales y experimentales eran como se esperaban. Se usaron matrices de hebras con orificios que tienen diámetros de 2 y 3 mm (campo de la matriz de 1 mm) para producir espumas con forma cilíndrica.

Dependiendo del nivel de plastificación logrado para el contenido de PFA dado, la temperatura a lo largo del barril y en la matriz se redujeron hacia el intervalo de 130-140°C, que se sabe que es adecuada para la extrusión de espuma de PS de celda cerrada de baja densidad.

Se usó una extrusora de tornillo de 50 mm y se incluyó un reómetro de control del proceso en línea (PCR-620, antiguamente de Rheometric Scientific, actualmente disponible de Thermo Scientific) y un sensor ultrasónico en línea. Para controlar la presión de la masa fundida en el sistema, se usó una bomba de engranaje situada al final de la línea. Las medidas de la viscosidad y la determinación de la presión de desgasificación se llevaron a cabo para 13 formulaciones diferentes basadas en 1234ze(E) como el agente espumante principal y diversas concentraciones de los otros coagentes. Dependiendo del nivel de plastificación alcanzado, se tomaron medidas a 120, 140, 160 y/o 180°C. El PCR usado para la medida de la viscosidad en línea permitió que se llevaran a cabo barridos de esfuerzo según la limitación del caudal volumétrico del instrumento y la sensibilidad de los transductores de presión. Esto produce un intervalo de estrés de cizallamiento de 10 a 60 kPa, que corresponde a velocidades de cizallamiento aparentes que oscilan entre 0,1 y 100 s⁻¹. Las medidas se obtuvieron típicamente en nueve niveles de esfuerzo diferentes. La presión se ajustó en la ranura a un mínimo de 5,0 MPa, a fin de mantener los PFAs disueltos y evitar una separación de fase prematura en el reómetro. Se aplicaron adicionalmente correctores a los resultados de la viscosidad para dar cuenta de la variación de temperatura. El grado de plastificación se dedujo posteriormente a partir de estas medidas y se tradujo posteriormente en una disminución de la temperatura de transición vítrea de poliestireno.

Se usó un conjunto de sensores ultrasónicos para detectar la aparición de burbujas cuando se indujo intencionadamente una separación de fases. Se montó una matriz de ranura instrumentada (5 mm de grosor por 4 cm de ancho y 20 cm de longitud) entre el extremo de la extrusora y la entrada de la bomba de engranajes. Esta matriz se equipó con dos sondas ultrasónicas idénticas instaladas en la mitad de la corriente y perpendicular a la ranura, de manera que el haz ultrasónico fue perpendicular al canal de flujo. También se montaron tres transductores de presión para medir el perfil de presión a lo largo de la matriz, permitiendo la extrapolación de la presión en la localización del detector de ultrasonidos. El incremento gradual de la velocidad de la bomba de engranajes reduce la presión en el interior de la matriz de ranuras hasta la mencionada presión de desgasificación (tomada aquí como un estimador de la presión de la solubilidad en el equilibrio), en el que un incremento abrupto de la atenuación de la señal ultrasónica se toma como una indicación de la separación de fases.

Se ensayaron diversas concentraciones de agente de soplado según aspectos preferidos de la invención, identificadas mediante los Ejemplos 1-8 a continuación, y produjeron los resultados dados a conocer en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Ej.	% en peso de t1234ze	% en peso de t1233zd	% en peso de talco	Tamaño de la celda, μm	Densidad, kg/m^3	K mW/m-K	T _{masa fundida} °C	Condición de la espuma
1	4	4	0,5	100 - 150	48	27,6	130	Unos pocos orificios de soplado
2	4	6	0,5	80 - 100	47	22,3	130	Buena espuma
3	4	6	0	200	45	Na	130	Buena espuma
4	4	8	0,5	80 - 100	40	18,1	125	Buena espuma con algunos defectos superficiales menores

Ej.	% en peso de t1234ze	% en peso de t1233zd	% en peso de talco	Tamaño de la celda, μm	Densidad, kg/m^3	K mW/m-K	$T_{\text{masa fundida}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Condición de la espuma
5	4	8	0,5	60 - 100	41	19,8	120	Buena espuma con algunos defectos superficiales menores
6	4	10	0,5	60 - 100	38	17,5	120	Defectos superficiales
7	6	4	0,5	60 - 100	46	19,2	130	Defectos superficiales
8	6	4	0	100 - 200	50	Na	130	Espuma muy buena

5
10 Como se puede observar a partir de lo anterior, se logran excelentes resultados según la presente invención extruyendo composiciones de XPS espumables en las que el agente de soplado comprende de alrededor de 4 a alrededor de 6% en peso de transHFO-1234ze y de alrededor de 4 a alrededor de 10% en peso de transHCFO-1233zd para producir espumas de gran calidad, de baja densidad, con tamaños promedio de celda que oscilan de 60 a 200 y buena conductividad térmica. También se muestra que sin cambiar todos los otros parámetros, la conductividad térmica de la espuma es mayor que los 25 m-W/m-K deseados para la composición del Ejemplo 1, en la que la concentración de agente de soplado total no es mayor que 8%. Para todos los otros ejemplos en los que la concentración de agente de soplado es mayor que 8% en peso, la conductividad térmica es menor que alrededor de 22 m-W/m-k, e incluso más preferiblemente para los ejemplos 4-7 y 9, menor que alrededor de 20 m-W/m-K.

EJEMPLOS COMPARATIVOS C1 - ESPUMA DE XPS

Se repitió la formación de una espuma usando el equipo y los procedimientos de los Ejemplos 1-8, excepto que el agente de soplado consiste en 6% en peso de transHFO-1234ze como se indica en la Tabla C1 a continuación:

Tabla C1

Ej.	% en peso de t1234ze	% en peso de talco	Tamaño de la celda, μm	Densidad, kg/m^3	K mW/m-K	$T_{\text{masa fundida}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Comentario
C1	6	0,5	100 - 150	61	20,9	140	Orificios de soplado
C1'	6	0	300 - 600	77	Na	140	Orificios de soplado (en menor número que C1)

15 Como se puede ver a partir de la Tabla C1 anterior, el uso de trans-HFO-1234ze solo, en una cantidad mayor que alrededor de 4% en peso de la composición espumable, y usando las condiciones de extrusión de los Ejemplos 1-8, no da como resultado una espuma de baja densidad.

EJEMPLOS COMPARATIVOS C2 - ESPUMA DE XPS

20 Se repitió la formación de una espuma usando el equipo y los procedimientos de los Ejemplos 1-8, excepto que se disminuyó la cantidad de transHCFO-1233zd desde 4% en peso hasta 2% en peso de la composición espumable. Los resultados son como se dan a conocer en la Tabla C2 a continuación:

Tabla C2

Ej.	% en peso de t1234ze	% en peso de t1233zd	% en peso de talco	Tamaño de la celda, μm	Densidad, kg/m^3	K mW/m-K	$T_{\text{masa fundida}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Comentario
C2	6	2	0,5	100	65	25,5	130	Unos pocos orificios de soplado

25 Como se puede ver a partir de la Tabla C2 anterior, el uso de una combinación de trans-HFO-1234ze y HFO-1233zd, en la que la cantidad de HFO-1233zd está por debajo de alrededor de 3%, no produce una espuma de baja densidad o una espuma con un factor k menor que alrededor de 25 m-W/m-K en las condiciones de extrusión de los

Ejemplos 1-8.

EJEMPLO 9 – ESPUMA DE XPS A PARTIR DE TRANSHFO-1234ZE, TRANS1233ZD Y ETANOL

Se repitió la formación de una espuma usando el equipo y los procedimientos de los Ejemplos 1-8, excepto que se modifica el agente de soplado usado para incluir 2% en peso de etanol como se indica en la Tabla 3 a continuación, y los resultados son como se indican:

5

Tabla 3

% en peso de t1234ze	% en peso de t1233zd	% en peso de etanol	% en peso de talco	Tamaño de la celda, μm	Densidad, kg/m^3	K mW/m-K	T _{masa fundida} °C	Condición de la espuma
6	4	2	0.5	60	37	20.3	120	Defectos superficiales

Como se puede ver a partir de los resultados anteriores, se produce una espuma de XPS de baja densidad con un tamaño promedio de celda de alrededor de 60 y una buena conductividad térmica.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una espuma de poliestireno de baja densidad, extruida, aislante térmicamente, que comprende:

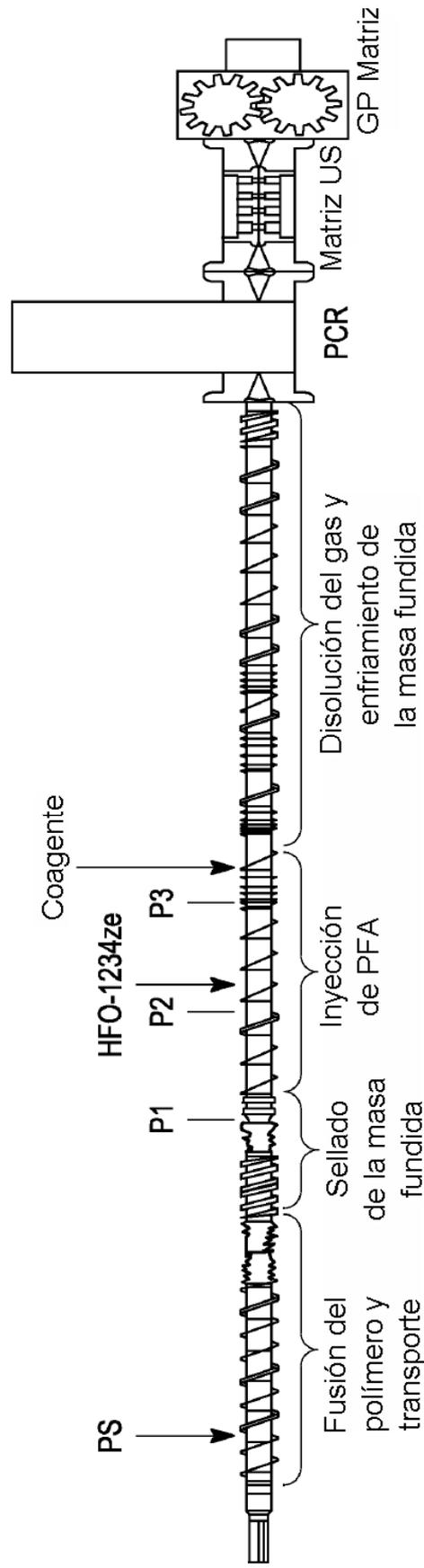
(a) proporcionar una resina espumable que comprende poliestireno;

5 (b) añadir a dicha resina un agente de soplado que comprende (i) transHFO-1234ze en una cantidad de 3% en peso a no mayor que 6% en peso de la composición espumable; y (ii) transHCFO-1233zd en una cantidad de al menos 2% en peso a 10% en peso de la composición espumable, con la condición de que la cantidad total de dicho agente de soplado sea de 8% en peso a no mayor que 15% en peso de la composición espumable; y

10 (c) extruir dicha composición espumable a través de una matriz tras la etapa de adición para formar una espuma de poliestireno de baja densidad que tiene una densidad no mayor que 50 kg/m^3 y un factor K no mayor que 25 K-W/m-K.

2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho agente de soplado comprende (i) transHFO-1234ze en una cantidad de 4% en peso a no mayor que 8% en peso de la composición espumable; y (ii) dicho trans-HFO-1233zd está presente en una cantidad de 4% en peso a 10% en peso de la composición espumable.

15



Esquema del montaje de extrusión de 50 mm, que muestra la localización del reómetro en línea (PCR) y los sensores ultrasónicos (Matriz US), aguas arriba de la bomba de engranajes (GP)

FIG. 1