

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 445**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/14** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

**B29C 44/54** (2006.01)

**C08J 9/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2008 PCT/US2008/056405**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2008 WO08118627**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2008 E 08731812 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2132257**

54 Título: **Espuma polimérica de calidad de agentes de expansión de alqueno fluorado**

30 Prioridad:

**27.03.2007 US 920244 P**

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

**26.01.2018**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**VO, VAN-CHAU;  
FOX, RICHARD, T. y  
GRIFFIN, WARREN, H.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 651 445 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

Espuma polimérica de calidad de agentes de expansión de alqueno fluorado

### Antecedentes de la invención

#### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar espuma polimérica termoaislante, la espuma polimérica termoaislante y un procedimiento para usar una espuma polimérica termoaislante.

#### Descripción de la técnica relacionada

10 Hay un deseo a nivel internacional de encontrar e implementar agentes de expansión respetuosos con el medioambiente para preparar espuma polimérica termoaislante. Los agentes de expansión respetuosos con el medioambiente tienen poco o ningún impacto perjudicial sobre el medioambiente. Dos medidas de impacto medioambiental perjudicial son el potencial de agotamiento del ozono (ODP) y el potencial de calentamiento global (GWP).

15 Los agentes de expansión de hidrofluorocarbono (HFC) y fluorocarbono (FC) han sido uno de los focos del reciente desarrollo de espuma polimérica termoaislante debido a su baja conductividad térmica y a su ODP cero con respecto a anteriores agentes de expansión tales como hidroclorofluorocarbonos (HCFC) y clorofluorocarbonos (CFC). Sin embargo, incluso los agentes de expansión de HFC y FC tienden a tener valores de GWP más altos de lo deseable. Por ejemplo, el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) tiene un GWP de 1.300 y el 1,1-difluoroetano (HFC-152a) tiene un GWP de 140 (véase la solicitud de patente de los Estados Unidos 2006/0202154, párrafo 25). Un agente de expansión respetuoso con el medioambiente tiene deseablemente un GWP por debajo de 50. Por lo tanto, continúa la búsqueda de un agente de expansión más respetuoso con el medioambiente.

20 La bibliografía reciente revela que las olefinas fluoradas (fluoroalquenos) pueden ser un reemplazo adecuado para los HFC en muchas aplicaciones, incluidos los agentes de expansión, porque tienen un ODP de cero, un GWP menor que los HFC, y una alta capacidad aislante (baja conductividad térmica). Véase, por ejemplo, la solicitud de patente de los Estados Unidos (USPA) 2004/0119047, 2004/0256594, 2007/0010592 y la solicitud de patente internacional PCT publicada WO 2005/108523. Estas referencias enseñan que los fluoroalquenos pueden ser adecuados para agentes de expansión y son adecuados porque tienen un GWP por debajo de 1.000, preferiblemente no mayor de 75. El documento USPA 2006/0142173 describe fluoroalquenos que tienen un GWP de 150 o menos e indica una preferencia por un GWP de 50 o menos.

25 Además de ser respetuoso con el medioambiente, un agente de expansión para espuma polimérica termoaislante deseablemente: (1) es suficientemente soluble en la matriz polimérica de la espuma como para permitir la preparación de espuma de calidad; (2) tiene una baja conductividad térmica; y (3) tiene una baja permeabilidad a través de (es decir, tiene longevidad en) la matriz polimérica de la espuma como para proporcionar una capacidad de aislamiento térmico a largo plazo.

30 La solubilidad del agente de expansión en la matriz del polímero de una espuma polimérica es importante con el fin de garantizar varios aspectos de una espuma de calidad. Una espuma polimérica de calidad tiene un tamaño medio de celda de 0,02 a 5 milímetros, es de celda cerrada y tiene una densidad de 64 kg/m<sup>3</sup> o menos. Si un agente de expansión es insuficientemente soluble en la matriz polimérica, tiende a dar como resultado una espuma que sufre de uno o más de los siguientes: un tamaño medio de celda pequeño, alta densidad (mayor de 64 kg/m<sup>3</sup>), alto contenido de celdas abiertas, y burbujas de aire. (Véase, por ejemplo, la enseñanza en la solicitud de patente internacional PCT publicada WO 98/03581 en la página 12, líneas 22-27). Una espuma de calidad también tiene una distribución de tamaño de celda mayormente uniforme. Una espuma de calidad está esencialmente exenta de burbujas de aire. Si un agente de expansión es demasiado insoluble en la matriz polimérica, también puede causar burbujas de aire al expandirse rápidamente fuera de la matriz polimérica. Las burbujas de aire son vacíos del tamaño de múltiples diámetros de celda y se observan fácilmente a simple vista. Las burbujas de aire a menudo causan una superficie de espuma indeseablemente irregular ya que el agente de expansión hace erupción rápidamente a través de la superficie de la espuma durante el procedimiento de formación de espuma.

35 La baja conductividad térmica y alta longevidad en una matriz polimérica es deseable para maximizar la capacidad de aislamiento térmico de la espuma polimérica a lo largo del tiempo. Un agente de expansión que tenga una alta permeabilidad en una matriz polimérica escapará fácilmente de una espuma producida a partir de esa matriz polimérica. Por lo tanto, es deseable que un agente de expansión termoaislante tenga una baja permeabilidad a través de la matriz polimérica en la que reside.

40 Los documentos de patente USPA 2004/0119047, 2004/0256594, 2006/0142173, 2007/0010592 y el documento de patente publicado PCT WO 2005/108523 sugieren cada uno que los fluoroalquenos pueden ser respetuosos con el medioambiente y capaces de formar una espuma polimérica. Sin embargo, ninguna de estas referencias revela si alguno de los fluoroalquenos realmente tiene un GWP inferior a 50, y mucho menos si alguno de los fluoroalquenos tiene una permeabilidad en polímeros aromáticos de alqueno lo suficientemente baja como para proporcionar

capacidad de aislamiento térmico a largo plazo o que sean capaces de formar una espuma polimérica termoaislante de calidad. El documento de patente US 2004/0127383 describe composiciones similares a azeótropos que comprenden pentafluoropropeno ("HFO-1225") y un fluido seleccionado del grupo que consiste en 3,3,3-trifluoropropeno ("HFO-1243zf"), 1,1-difluoroetano ("HFC-152a"), trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno ("HFO-1234ze"), y combinaciones de dos o más de los mismos.

Por lo tanto, sigue siendo deseable y sería sorprendente identificar un agente de expansión con todas las siguientes propiedades: un ODP de cero, un GWP menor de 50, una baja conductividad térmica y baja permeabilidad a través de una matriz de polímero aromático de alqueno de una espuma polimérica, y una solubilidad en polímeros aromáticos de alqueno lo suficientemente alta como para que el agente de expansión pueda comprender más del 50% en peso de una composición de agente de expansión útil para producir una espuma de polímero aromático de alqueno de calidad.

### Breve compendio de la invención

La presente invención avanza en la técnica de espuma de polímero aromático de alqueno termoaislante descubriendo sorprendentemente agentes de expansión específicos que tienen simultáneamente un ODP de cero, un GWP menor de 50, una solubilidad en polímeros aromáticos de alqueno que les permite comprender más del 50% en peso de una composición de agente de expansión que produce una espuma aromática de alqueno de calidad que tiene a la vez una baja conductividad térmica y una baja permeabilidad a través de polímeros aromáticos de alqueno para la fabricación de espuma de polímero aromático de alqueno termoaislante de calidad.

En particular, la presente invención identifica y emplea un agente de expansión que contiene uno o más de un alqueno fluorado específico con tres o cuatro átomos de carbono que tiene una solubilidad en polímeros aromáticos de alqueno, especialmente poliestireno, suficiente como para preparar espuma polimérica termoaislante de calidad usando un agente de expansión que contiene al menos 50% en peso, preferiblemente 75% en peso, más preferiblemente 100% en peso del uno o más alquenos fluorados.

En un primer aspecto, la presente invención es una espuma de polímero aromático de alqueno que comprende una matriz polimérica que contiene uno o más polímeros y que define una pluralidad de celdas que tienen un tamaño medio de celda en donde: (a) la espuma de polímero aromático de alqueno tiene un tamaño medio de celda de acuerdo con la norma ASTM método D-3576-04 que está en un intervalo de 0,02 y 5 milímetros, una densidad de 64 kilogramos por metro cúbico o menos de acuerdo con la norma ISO método 845-85, un contenido de celda abierta de menos del 30 por ciento de acuerdo con la norma ASTM método D6226-05; y una variación del tamaño de celda del 30% o menos como se determina tomando el valor absoluto de la diferencia entre los tamaños medios de celda para toda la sección transversal y la parte circular de toda la sección transversal, dividiendo ese valor por el tamaño medio de celda de la sección transversal completa y multiplicándolo por 100%; y (b) 50 por ciento en peso o más de uno o más polímeros consistente en uno o más polímeros seleccionados de un grupo que consiste en polímeros aromáticos de alqueno; en donde la espuma de polímero aromático de alqueno comprende además uno o más agentes de expansión de alqueno fluorado a una concentración de 0,1 moles o más y de 0,3 moles o menos por 100 gramos de espuma polimérica, seleccionándose el uno o más agentes de expansión de alqueno fluorado de hexafluoropropeno; 3-fluoropropeno, 2,3-difluoropropeno; 1,1,3-trifluoropropeno; 1,3,3-trifluoropropeno; 1,1,2-trifluoropropeno; 1-fluorobuteno; 2-fluorobuteno; 2-fluoro-2-buteno; 1,1-difluoro-1-buteno; 3,3-difluoro-1-buteno; 3,4,4-trifluoro-1-buteno; 2,3,3-trifluoro-1-buteno; 1,1,3,3-tetrafluoro-1-buteno; 1,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 4,4-difluoro-1-buteno; 2,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno; 1,1,4,4,4-pentafluoro-1-buteno; 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno; 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; y 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-propeno.

Las realizaciones deseables del primer aspecto incluyen una o cualquier combinación de las siguientes características adicionales: el uno o más alquenos fluorados se seleccionan de un grupo que consiste en 3-fluoropropeno, 2,3-difluoropropeno; 1,1,3-trifluoropropeno; 1,3,3-trifluoropropeno; 1,1,2-trifluoropropeno; 1-fluorobuteno; 2-fluorobuteno; 2-fluoro-2-buteno; 1,1-difluoro-1-buteno; 3,3-difluoro-1-buteno; 3,4,4-trifluoro-1-buteno; 2,3,3-trifluoro-1-buteno; 1,1,3,3-tetrafluoro-1-buteno; 1,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 4,4-difluoro-1-buteno; 2,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno; 1,1,4,4,4-pentafluoro-1-buteno; 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno; 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; y 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-propeno;

el uno o más alquenos fluorados es el único agente de expansión en la espuma de polímero aromático de alqueno; y el polímero aromático de alqueno es uno o más polímeros seleccionados entre polímeros de poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo;

En un segundo aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar una espuma de polímero aromático de alqueno que comprende las siguientes etapas en orden: (a) proporcionar una composición espumable que comprende un polímero y un agente de expansión, en donde más del 50 por ciento en peso del polímero consiste en uno o más polímeros aromáticos de alqueno; y (b) expandir la composición espumable hasta formar una espuma polimérica; en donde el agente de expansión comprende uno o más alquenos fluorados a una concentración de 0,1 moles o más y de 0,3 moles o menos por 100 gramos de polímero, seleccionándose el alqueno

5 fluorado de hexafluoropropeno; 3-fluoropropeno, 2,3-difluoropropeno; 1,1,3-trifluoropropeno; 1,3,3-trifluoropropeno; 1,1,2-trifluoropropeno; 1-fluorobuteno; 2-fluorobuteno; 2-fluoro-2-buteno; 1,1-difluoro-1-buteno; 3,3-difluoro-1-buteno; 3,4,4-trifluoro-1-buteno; 2,3,3-trifluoro-1-buteno; 1,1,3,3-tetrafluoro-1-buteno; 1,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 4,4-difluoro-1-buteno; 2,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno; 1,1,4,4,4-pentafluoro-1-buteno; 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno; 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; y 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-propeno.

10 La realización deseable del segundo aspecto incluye una o cualquier combinación de las siguientes características adicionales: más de 50 por ciento en peso del agente de expansión consiste en uno o más de los alquenos fluorados; el agente de expansión comprende además uno o más agentes de expansión seleccionados de un grupo que consiste en alcanos fluorados que tienen de uno a cinco átomos de carbonos, hidrocarburos que tienen de uno a nueve átomos de carbonos, alcoholes que tienen de uno a dos o de uno a cinco átomos de carbonos, agua y dióxido de carbono; el agente de expansión consiste en el uno o más alquenos fluorados y uno o más agentes de expansión seleccionados de dióxido de carbono y agua; el uno o más alquenos fluorados se seleccionan de un grupo que consiste en 3-fluoropropeno, 2,3-difluoropropeno; 1,1,3-trifluoropropeno; 1,3,3-trifluoropropeno; 1,1,2-trifluoropropeno; 1-fluorobuteno; 2-fluorobuteno; 2-fluoro-2-buteno; 1,1-difluoro-1-buteno; 3,3-difluoro-1-buteno; 3,4,4-trifluoro-1-buteno; 2,3,3-trifluoro-1-buteno; 1,1,3,3-tetrafluoro-1-buteno; 1,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 4,4-difluoro-1-buteno; 2,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno; 1,1,4,4,4-pentafluoro-1-buteno; 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno; 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; y 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-propeno; el agente de expansión consiste en el uno o más alquenos fluorados; el polímero aromático de alqueniolo es uno o más polímeros seleccionados de polímeros de poliestireno, copolímero de estireno-acrilonitrilo y mezclas de los mismos; el uno o más polímeros aromáticos de alqueniolo comprenden 95 por ciento en peso o más del polímero en la composición espumable; el procedimiento es un procedimiento de extrusión en el que la etapa (a) incluye ablandar el polímero en una extrusora, mezclar el agente de expansión en el polímero ablandado a una temperatura de adición y a una presión de adición para formar la composición espumable y luego enfriar la composición espumable a una temperatura de formación de espuma y la etapa (b) incluye expulsar la composición espumable a través de una boquilla a la temperatura de formación de espuma en un ambiente con una presión más baja que la presión de mezclamiento; y el procedimiento es un procedimiento de espuma en perlas expandidas en el que la composición espumable en la etapa (a) está en forma de perlas y la etapa (b) incluye expandir mediante vapor de agua las perlas de polímero.

20

25 En un tercer aspecto, la presente invención es un método para usar la espuma de polímero aromático de alqueniolo del primer aspecto que comprende la etapa de colocar la espuma polimérica entre dos áreas en donde una de las dos áreas experimenta una temperatura diferente que la otra área.

30

#### Descripción detallada de la invención

35 Las expresiones "espuma de calidad" y "espuma polimérica de calidad" se refieren a una espuma polimérica que tiene:

- (i) un tamaño medio de celda entre 0,02 y 5 milímetros de acuerdo con la norma ASTM método D-3576-04;
- (ii) menos del 30% de contenido de celdas abiertas de acuerdo con la norma ASTM método D6226-05;
- (iii) una densidad de 64 kg/m<sup>3</sup> o menos de acuerdo con el método 845-85 de la Organización Internacional de Normalización (ISO); y
- 40 (iv) una variación del tamaño de celda de 30% o inferior, preferiblemente de 25% o inferior, más preferiblemente de 20% o inferior, aún más preferiblemente de 10% o inferior, aún más preferiblemente de 5% o inferior y lo más preferiblemente de 0%.

45 La "variación del tamaño de celda" es una medida de la distribución del tamaño de celda o la uniformidad en una espuma. La variación del tamaño de celda de una espuma es una variación porcentual entre un tamaño medio de celda dentro de una parte circular de una sección transversal completa de la espuma que contiene el centroide de la sección transversal y que es el 25% del área de la sección transversal de toda la sección transversal y un tamaño medio de celda para toda la sección transversal. Se determina la variación del tamaño de celda tomando el valor absoluto de la diferencia entre los tamaños medios de celda para toda la sección transversal y la parte circular de toda la sección transversal, dividiendo ese valor por el tamaño medio de celda de toda la sección transversal y multiplicándolo por 100%. La variación del tamaño de celda sirve como un indicador de la diferencia en el tamaño de celda próximo al centro de una espuma con respecto al tamaño de celda próximo a la superficie de la espuma. Una mayor variación del tamaño de celda corresponde a una mayor diferencia en los tamaños de celda en estas dos partes de una espuma. No es deseable una gran variación del tamaño de celda.

50

55 "Espuma de polímero aromático de alqueniolo de calidad" se refiere a una espuma de calidad que es una espuma de polímero aromático de alqueniolo, es decir, más del 50% de todos los polímeros en la espuma son polímeros aromáticos de alqueniolo.

Deseablemente, una espuma de calidad también está "esencialmente exenta de burbujas de aire". Una espuma polimérica está "esencialmente exenta de burbujas de aire" si no hay burbujas de aire evidentes en la superficie de la espuma. Idealmente, una espuma de calidad está exenta de burbujas de aire, lo que significa que no hay burbujas de aire visibles en toda la espuma al inspeccionar visualmente a simple vista.

5 Los valores de "Solubilidad PS" para los agentes de expansión de las tablas 1-4 se refieren a la solubilidad en poliestireno a 25 grados Celsius (°C) y una atmósfera de presión. Los agentes de expansión de la Tabla 2 no son de acuerdo con la invención. La solubilidad de un agente de expansión en un polímero se calcula usando la ecuación de Flory-Huggins como se describe en P.J. Flory, *"Principles of Polymer Chemistry"*, Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, 1953. El término de entropía ( $\chi_s$ ) del parámetro de interacción para sistemas polares y no polares es casi constante e igual a 0,34, como se describe en R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, Vol. 3, 1-8, 1964. El término entálpico ( $\chi_H$ ) del parámetro de interacción puede relacionarse con los parámetros de Hilderbrand como se detalla en J. Brandup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4<sup>a</sup> Ed. John Wiley and sons, Inc., páginas VII/675-711.

10 Los valores de "permeabilidad PS" para los agentes de expansión de las tablas 1-4 se refieren a la permeabilidad a través de poliestireno a 25°C. Los agentes de expansión de la Tabla 2 no son de acuerdo con la invención. La permeabilidad de un agente de expansión a través de un polímero se calcula usando la ecuación semiempírica de Salame, como describe M. Salame, *"Prediction of Gas Barrier Properties of High Polymers"*, Polymer Engineering Science, diciembre, Vol. 26, n° 22, 1543-1546, 1986.

#### Espuma de polímero aromático de alqueniolo

20 La espuma de polímero aromático de alqueniolo ("espuma polimérica") de la presente invención comprende una matriz polimérica que contiene uno o más polímeros y que define una pluralidad de celdas. Típicamente, al menos 50 por ciento en peso (% en peso) de la matriz polimérica es uno o más polímeros (es decir, "material polimérico"). El material polimérico normalmente representa todo el polímero en la matriz polimérica. Deseablemente, el material polimérico constituye típicamente 75% en peso o más, preferiblemente 80% en peso o más, más preferiblemente 90% en peso o más y puede constituir 100% en peso de la matriz polimérica, basándose en el peso de la matriz polimérica.

Al menos 50% en peso del material polimérico es uno o más polímeros seleccionados de un grupo que consiste en polímeros aromáticos de alqueniolo. Deseablemente, el 75% en peso o más, el 90% en peso o más, el 95% en peso o más, o incluso el 100% en peso del material polimérico es uno o más polímeros aromáticos de alqueniolo. Los polímeros aromáticos de alqueniolo son polímeros que contienen unidades de monómeros aromáticos de alqueniolo tales como estireno (vinilbenceno), alfa-metilestireno, etil-estireno, viniltolueno, cloroestireno y bromoestireno. Los polímeros aromáticos de alqueniolo incluyen homopolímeros de unidades de monómero aromático de alqueniolo y copolímeros que contienen unidades de monómero aromático de alqueniolo (copolímeros injertados y copolimerizados). El término "copolímeros" incluye copolímeros aleatorios, copolímeros alternantes y copolímeros de bloque. Los "copolímeros" pueden ser lineales y ramificados.

30 Deseablemente, el polímero aromático de alqueniolo se selecciona de polímeros de poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y combinaciones de los mismos. El material polimérico contiene ventajosamente uno o más copolímeros SAN, ya que los copolímeros SAN ofrecen ventajas de procesamiento y de aplicación sobre los polímeros de poliestireno, ventajas que incluyen una mejor estabilidad dimensional y resistencia química. De hecho, es deseable que el material polimérico contenga uno % en peso o más, preferiblemente cinco % en peso o más, aún más preferiblemente diez % en peso o más de componente de acrilonitrilo (AN) polimerizado y 35% en peso o menos, preferiblemente 30% en peso o menos y más preferiblemente 25% en peso o menos de componente AN polimerizado. Si la concentración de AN es inferior al 1% en peso, las ventajas del componente de AN son mínimamente evidentes, si es que lo son. Si la concentración de AN es mayor de 35% en peso, la viscosidad del polímero llega a ser lo suficientemente alta como para que el procesamiento para formar una espuma se vuelva difícil.

45 Deseablemente, los polímeros que comprenden el material polímero, particularmente los polímeros aromáticos de alqueniolo tienen un peso molecular medio en peso (Mw) de 70.000 o más y de 1.000.000 o menos y una polidispersidad (Mw dividido por el peso molecular medio en número (Mn)) de 1,0 o más y de 10 o menos.

50 Además del material polimérico, la matriz polimérica puede contener uno o más aditivos. Los aditivos típicos incluyen componentes ignífugos (compuestos halogenados que incluyen materiales bromados, compuestos de fósforo, compuestos que contienen azufre y combinaciones sinérgicas de componentes que mejoran la ignifugación), materiales atenuadores de infrarrojos (por ejemplo, todas las formas de negro de carbono, grafito, mica, polvo de aluminio, copos de aluminio, óxido de aluminio y dióxido de titanio), arcillas sintéticas y naturales, incluidas las arcillas absorbentes (por ejemplo, caolinita, montmorillonita y arcillas exfoliadas), lubricantes (por ejemplo, estearatos), colorantes y pigmentos, y otros materiales de relleno inertes o reactivos. Los aditivos pueden estar presentes con una concentración de menos del 50% en peso, típicamente de hasta el 20% en peso basado en el peso de la matriz polimérica.

5 La matriz polimérica define una pluralidad de celdas dentro de la matriz de polímero. Las celdas tienen un tamaño medio de celda de 0,02 milímetros (mm) o superior, preferiblemente de 0,05 mm o superior, más preferiblemente de 0,1 mm o superior y tienen un tamaño de celda de 5 mm o inferior, preferiblemente de 3 mm o inferior, más preferiblemente de 1 mm o inferior, aún más preferiblemente de 0,75 mm o inferior. Si el tamaño medio de celda de una espuma es inferior a 0,02 mm, la densidad de la espuma tiende a ser indeseablemente alta. Si el tamaño medio de la celda es superior a 5 mm, la conductividad térmica de la espuma tiende a ser indeseablemente alta. Se mide el tamaño medio de celda de acuerdo con la norma ASTM método D-3576-04.

10 La espuma polimérica tiene deseablemente una distribución de tamaño de celda monomodal. Una espuma tiene una distribución de tamaño de celda monomodal si un gráfico del número de celdas frente al tamaño de las celdas (redondeado a aproximadamente 0,05 milímetros (mm)) forma un pico. Por el contrario, una espuma que tiene una distribución de tamaño de celda multimodal forma más de un pico en un gráfico similar. Se miden al menos 100 celdas de una superficie de espuma cortada para crear un gráfico para determinar si una espuma es monomodal o multimodal. Se mide el tamaño de las celdas de acuerdo con la norma ASTM método D-3576-04. Se produce un pico en un tamaño de celda dado en dicho gráfico a un tamaño de celda dado si la población permanece sin cambios o si continúa disminuyendo en dos tamaños de celda inmediatamente más pequeños y dos inmediatamente más grandes adyacentes al tamaño de celda dado. La espuma polimérica puede tener una distribución de tamaño de celda multimodal (incluyendo bimodal) siempre que la variación del tamaño de celda esté dentro del intervalo de una espuma de calidad.

20 La espuma polimérica puede ser de celdas abiertas o cerradas. Deseablemente, la espuma polimérica es de celdas cerradas, lo que significa que la espuma tiene un contenido de celdas abiertas de 30% o inferior, preferiblemente de 20% o inferior, más preferiblemente de 10% o inferior, aún más preferiblemente de 5% o inferior y puede tener un contenido de celdas abiertas de 0%. Se mide el contenido de celda abierta de acuerdo con el método D6226-05 de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM).

25 La espuma polimérica comprende además uno o más de un agente de expansión de alqueno fluorado seleccionado de un grupo que consiste en aquellos alquenos fluorados enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

Fórmula química	Número CAS	Nombre(s)	Mw	Solubilidad PS ppc/atm	Permeabilidad PS cc.mil/100pulg <sup>2</sup> .dia.atm (cm <sup>3</sup> .cm/cm <sup>2</sup> .s.Pa)
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> F	818-92-8	3-fluoro-propeno	60,1	5,5	5,95 (26,8 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CF-CH <sub>2</sub> F	59486-57-6	2,3-difluoro-propeno	78,1	6,3	1,34 (6,08 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CH-CHF <sub>2</sub>	721945-76-2	1,3,3-trifluoro-propeno	96,1	7,8	2,00 (9,00 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> F	58777-31-4	1,1,3-trifluoro-propeno	96,1	4,2	0,94 (4,23 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CF-CH <sub>3</sub>	563-85-9	1,1,2-trifluoro-propeno	96,1	3,7	0,39 (1,76 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1682-71-9	1-fluoro-buteno	74,1	8,9	0,36 (1,62 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CF-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	430-44-4	2-fluoro-buteno	74,1	7,0	0,13 (0,58 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>3</sub> -CF=CH-CH <sub>3</sub>	430-45-5	2-fluoro-2-buteno	74,1	8,6	0,23 (1,04 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	119255-11-7	4,4-difluoro-1-buteno	92,1	5,4	0,09 (0,40 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	407-09-0	1,1-difluoro-1-buteno	92,1	6,0	0,07 (0,32 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CH-CF <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	373-90-0	3,3-difluoro-1-buteno	92,1	3,7	0,05 (0,22 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CH-CHF-CHF <sub>2</sub>	721945-90-0	3,4,4-trifluoro-1-buteno	110,1	7,9	0,04 (0,18 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CF-CF <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	721945-86-4	2,3,3-trifluoro-1-buteno	110,1	8,5	0,02 (0,09 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CH-CF <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	721970-16-7	1,1,3,3-tetrafluoro-1-buteno	128,1	6,3	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CF-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	721946-02-7	2,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	4,5	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CH-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	721945-98-8	1,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	8,5	0,02 (0,09 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> -CH-CF <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	40723-71-5	3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	4,2	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>3</sub> -CF=CH-CH <sub>3</sub>	74728-73-7	1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno	128,1	4,8	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	721946-08-3	1,1,4,4,4-pentafluoro-1-buteno	146,1	3,7	0,004 (0,018 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CF-CF <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	721946-10-7	2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno	146,1	7,0	0,004 (0,018 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	83227-57-0	1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno	182,0	3,4	0,001 (0,004 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CF-CHF-CF <sub>3</sub>	60002-06-4	1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno	182,0	4,3	0,001 (0,004 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2714-31-0	1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-propeno	182,0	5,9	0,002 (0,004 x 10 <sup>-16</sup> )

Tabla 2 (no de acuerdo con la invención)

Fórmula química	Número CAS	Nombre(s)	Mw	Solubilidad PS ppc/atm	Permeabilidad PS cc.mil/100pulg <sup>2</sup> , dia.atm (cm <sup>3</sup> .cm/cm <sup>2</sup> .s.Pa)
CH2=CF-CH3	1184-60-7	2-fluoro-propeno (R-1261yf)	60,1	1,6	1,95 (8,78 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CH-CH3	406-33-7	1-fluoro-propeno (R-1261ze)	60,1	2,0	5,25 (23,6 x 10 <sup>-16</sup> )
CF2=CH-CH3	430-63-7	1,1-difluoro-propeno (R-1252zc)	78,1	0,9	0,85 (3,82 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2=CH-CHF2	430-62-6	3,3-difluoro-propeno (R-1252zf)	78,1	1,4	1,356 (6,10 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2=CH-CF3	677-21-4	3,3,3-trifluoro-propeno (R-1243zf)	96,1	2,1	0,41 (1,84 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2=CF-CHF2	158664-13-2	2,3,3-trifluoro-propeno (R-1243yf)	96,1	3,2	0,50 (2,25 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CH-CF3	1645-83-6	1,3,3,3-tetrafluoro-propeno (R-1234ze)	114,0	1,6	0,22 (0,99 x 10 <sup>-16</sup> )
CF2=CH-CHF2	4556-24-5	1,1,3,3-tetrafluoro-propeno (R-1234zc)	114,0	2,2	0,17 (0,76 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CF3	2252-83-7	1,2,3,3,3-pentafluoro-propeno (R-1225ye)	132,0	1,7	0,06 (0,27 x 10 <sup>-16</sup> )
CF3-CH=CH-CH3	406-39-3	1,1,1-trifluoro-2-buteno	110	3,3	0,03 (0,13 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2=CH-CH2-CF3	1524-26-1	4,4,4-trifluoro-1-buteno	110,1	1,2	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2=CH-CHF-CF3	721946-03-8	3,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	1,5	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CF2=C(Me)-CF3	2253-00-1	1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno	146,1	2,9	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2=CF-CF2-CF3	374-39-0	2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno	164,0	0,7	0,001 (0,004 x 10 <sup>-16</sup> )
CF3-CH=CH-CF3	407-60-3	1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFC 1336)	164,0	2,8	0,005 (0,022 x 10 <sup>-16</sup> )
CF3-CF=CH-CF3	760-42-9	1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno	182,0	2,8	0,001 (0,004 x 10 <sup>-16</sup> )
CF2=CF-CF2-CF3	357-26-6	octafluorobuteno-1(R-1318cycm)	200,0	1,3	0,000 (0,000)
CF3-CF=CF-CF3	360-89-4	octafluorobuteno-2 (R-1318my)	200,0	1,6	0,002 (0,009 x 10 <sup>-16</sup> )

- 5 Estos alquenos fluorados seleccionados en las Tablas 1 y 2 comparten una característica deseable en que todos ellos tienen simultáneamente un ODP de cero, un GWP menor de 50, suficiente solubilidad en polímeros aromáticos de alqueno para usarse como 50% en peso o más de un agente de expansión para uso en la producción de espuma aromática de alqueno de calidad y todos tienen una baja conductividad térmica y una baja permeabilidad a través de polímeros aromáticos de alqueno, lo que los hace ideales para la preparación de espumas poliméricas termoaislantes de calidad. En particular, cada uno de estos agentes de expansión tiene una permeabilidad estimada a través de polímeros aromáticos de alqueno de menos de 20 centímetros cúbicos\*mil por 100 pulgadas cuadradas por día por atmósfera de presión ( $9,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ).
- 10 Si bien todos los alquenos fluorados adecuados tienen tres o cuatro átomos de carbono, sorprendentemente no todos los alquenos fluorados de tres a cuatro átomos de carbono califican como miembros de este grupo de alquenos fluorados adecuados. Algunos alquenos fluorados de tres y cuatro carbonos tienen una solubilidad demasiado baja en poliestireno para ser adecuados y otros tienen una solubilidad demasiado alta en poliestireno para ser adecuados.
- 15 La Tabla 3 enumera alquenos fluorados de tres y cuatro átomos de carbono que son inadecuados porque tienen una solubilidad tan baja en polímeros estirénicos que tienden a producir espuma de alta densidad (mayor de  $64 \text{ kg/m}^3$ ) cuando constituyen más del 50% en peso de un agente de expansión utilizado para preparar la espuma. Aunque estos alquenos fluorados pueden estar presentes como un agente de expansión adicional, no son adecuados como el alqueno fluorado requerido en la presente invención.

Tabla 3

Fórmula química	Número CAS	Nombre(s)	Mw	Solubilidad PS ppc/atm	Permeabilidad PS cc.mil/100pulg <sup>2</sup> .día.atm (cm <sup>3</sup> .cm/cm <sup>2</sup> .s.Pa)
CH <sub>2</sub> =CF-CF <sub>3</sub>	754-12-1	2,3,3,3-tetrafluoro-propileno (R1234yf)	114,0	0,3	0,06 (0,27 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CH-CF <sub>3</sub>	690-27-7	1,1,3,3,3-pentafluoro-propileno (R-1225zc)	132,0	0,3	0,03 (0,14 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CF-CF <sub>3</sub>	116-15-4	hexafluoro-propileno; (R-1216)	150,0	0,3	0,01 (0,045 x 10 <sup>-16</sup> )
CF <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	590-91-0	1,1-difluoro-1,3-butadieno	92,1	0,6	0,10 (0,45 x 10 <sup>-16</sup> )
CH <sub>2</sub> =CH-CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	374-27-6	3,3,4,4,4-pentafluoro-1-buteno	146,1	0,5	0,002 (0,009 x 10 <sup>-16</sup> )

- La Tabla 4 enumera alquenos fluorados con cuatro átomos de carbono que no son adecuados para tener una solubilidad tan alta en el polímero estirénico que actúan como plastificantes fuertes. Por lo tanto, si un agente de expansión consistiera en más del 50% en peso de uno o más de los siguientes alquenos fluorados, la espuma resultante tendría una mala estabilidad dimensional debido al efecto plastificante de los agentes de expansión.
- 5 Aunque estos alquenos fluorados pueden estar presentes como un agente de expansión adicional, no son adecuados como el alqueno fluorado requerido en la presente invención.

Tabla 4

Fórmula química	Número CAS	Nombre(s)	Mw	Solubilidad PS ppc/atm	Permeabilidad PS cc.mil/100pulg <sup>2</sup> .dia.atm (cm <sup>3</sup> .cm/cm <sup>2</sup> .s.Pa)
CHF=CH-CH2-CH2F	721970-14-5	1-4-difluoro-1-buteno	92,1	41,4	0,30 (1,35 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CH2-CH3	721970-13-4	1-2-difluoro-1-buteno	92,1	43,9	0,21 (0,945 x 10 <sup>-16</sup> )
CH3-CF=CF-CH3	721946-18-5	2-3-difluoro-2-buteno	92,1	50,6	0,15 (0,675 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2F-CH=CF-CH3	721946-16-3	1-3-difluoro-2-buteno	92,1	49,2	0,22 (0,99 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2F-CH=CH-CH2F	407-81-8	1-4-difluoro-2-buteno	92,1	50,4	0,35 (1,57 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2=C=(CH2F)2	400-11-3	1-propeno, 3-fluoro-2-(fluorometil)	92,1	39,8	0,31 (1,40 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CH-CHF-CH2F	721945-84-2	1,3,4-trifluoro-1-buteno	110,1	61,5	0,21 (0,94 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CH2-CH2F	721945-82-0	1,2,4-trifluoro-1-buteno	110,1	140,0	0,10 (0,45 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CHF-CH3	721945-81-9	1,2,3-trifluoro-1-buteno	110,1	55,1	0,13 (0,58 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2F-CF=CH-CH2F	721946-27-6	1,2,4-trifluoro-2-buteno	110,1	136,8	0,15 (0,68 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2F-CF=CF-CH3	721946-26-5	1,2,3-trifluoro-2-buteno	110,1	126,3	0,09 (0,40 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF2-CH=CH-CH2F	721946-24-3	1,1,4-trifluoro-2-buteno	110,1	44,4	0,11 (0,50 x 10 <sup>-16</sup> )
CF2=CF-CH2-CH2F	721970-15-6	1,1,2,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	62,6	0,02 (0,09 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CH-CF2-CH2F	721945-96-6	1,3,3,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	41,5	0,04 (0,18 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CH2-CHF2	721945-95-5	1,2,4,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	84,2	0,06 (0,27 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CHF-CH2F	721945-94-4	1,2,3,4-tetrafluoro-1-buteno	128,1	137,2	0,08 (0,36 x 10 <sup>-16</sup> )
CH2F-CF=CF-CH2F	721946-32-3	1,2,3,4-tetrafluoro-2-buteno	128,1	301,3	0,06 (0,27 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF2-CF=CH-CH2F	721946-31-2	1,1,2,4-tetrafluoro-2-buteno	128,1	79,0	0,06 (0,27 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF2-CF=CF-CH3	721946-30-1	1,1,2,3-tetrafluoro-2-buteno	128,1	69,1	0,02 (0,09 x 10 <sup>-16</sup> )
CF2=CF-CHF-CH2F	721946-04-9	1,1,2,3,4-pentafluoro-1-buteno	146,1	54,7	0,012 (0,54 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF=CF-CHF-CHF2	721946-09-4	1,2,3,4,4-pentafluoro-1-buteno	146,1	68,2	0,029 (0,13 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF2-CF=CH-CHF2	2252-99-5	1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno	146,1	53,5	0,026 (0,12 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF2-CF=CF-CH2F	119450-86-1	1,1,2,3,4-pentafluoro-2-buteno	146,1	156,2	0,021 (0,094 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF2-CF=CH-CHF2	2252-99-5	1,1,2,4,4-pentafluoro-2-buteno	146,1	53,5	0,026 (0,12 x 10 <sup>-16</sup> )
CHF2-CF=CF-CHF2	17997-56-7	1,1,2,3,4,4-hexafluoro-2-buteno	164,0	72,8	0,008 (0,036 x 10 <sup>-16</sup> )

El alqueno fluorado es uno o más de uno seleccionado de un grupo que consiste en los alquenos fluorados de la Tabla 1. Los alquenos fluorados de la Tabla 1 son particularmente deseables porque tienen una solubilidad suficientemente alta en polímeros aromáticos de alqueniolo para preparar una espuma polimérica de polímero aromático de alqueniolo termoaislante de calidad usando sólo el único o más alquenos fluorados como agente de expansión.

La concentración total de agentes de expansión de alquenos fluorados en la espuma polimérica es de 0,1 moles o más por 100 gramos de espuma polimérica y es de 0,3 moles o menos, típicamente de 0,2 moles o menos, más típicamente de 0,15 moles o menos por 100 gramos de espuma polimérica. Si la concentración de alqueno fluorado es menor de 0,03 moles por 100 gramos de polímero, hay muy poca cantidad para contribuir a las propiedades de aislamiento térmico a largo plazo de la espuma de polímero. Si la concentración de alqueno fluorado excede de 0,3 moles por 100 gramos de polímero, la viscosidad del gel del polímero es tan baja que es difícil controlar la formación de espuma estable.

Las espumas poliméricas de la presente invención tienen una densidad de 64 kilogramos por metro cúbico ( $\text{kg/m}^3$ ) o inferior, preferiblemente de  $60 \text{ kg/m}^3$  o inferior, más preferiblemente de  $48 \text{ kg/m}^3$  o inferior, aún más preferiblemente de  $35 \text{ kg/m}^3$  o inferior, incluso más preferiblemente de  $30 \text{ kg/m}^3$  o inferior. Las espumas de menor densidad son típicamente mejores materiales de aislamiento térmico que las espumas de mayor densidad. Sin embargo, las espumas de polímero de la presente invención tienen típicamente una densidad de  $16 \text{ kg/m}^3$  o más con el fin de asegurar que la espuma tenga suficiente integridad estructural y resistencia a la compresión para su uso en una variedad de aplicaciones de aislamiento térmico. La densidad de acuerdo se mide con el método 845-85 de la Organización Internacional de Normalización (ISO).

Las espumas poliméricas de la presente invención tienen deseablemente una conductividad térmica de 36 milivatios por metro\*Kelvin ( $\text{mW/m}^2\text{K}$ ) o inferior, preferiblemente de  $32 \text{ mW/m}^2\text{K}$  o inferior y lo más preferiblemente de  $30 \text{ mW/m}^2\text{K}$  o inferior. La conductividad térmica se mide de acuerdo con la norma ASTM método C-578 a  $10^\circ\text{C}$  después de envejecer la espuma durante 90 días. Alternativamente, se calculan los valores de conductividad térmica como se describe en la sección Ejemplo.

La espuma polimérica puede contener aditivos. Los aditivos típicos incluyen agentes atenuadores de infrarrojos (por ejemplo, cualquier tipo de negro de carbono, grafito, mica, polvo de aluminio, escamas de aluminio, óxido de aluminio o dióxido de titanio); arcillas tal como arcillas naturales absorbentes (por ejemplo, caolinita y montmorillonita) y arcillas sintéticas; agentes de nucleación (por ejemplo, talco y silicato de magnesio); agentes ignífugos (por ejemplo, agentes ignífugos bromados tal como hexabromociclododecano, agentes ignífugos de fósforo tal como trifenilfosfato, y paquetes ignífugos que pueden incluir sinergistas tales como, por ejemplo, dicumilo y policumilo); lubricantes (por ejemplo, estearato de calcio y estearato de bario); y captadores de ácidos (por ejemplo, óxido de magnesio y pirofosfato tetrasódico). Un paquete ignífugo preferido incluye una combinación de hexahalociclododecano (por ejemplo, hexabromociclododecano) y tetrabromobisfenol A bis (2,3-dibromopropilo). Los aditivos adicionales pueden representar hasta 25% en peso, típicamente hasta 20% en peso, más típicamente hasta 10% en peso del peso total de la espuma polimérica. El peso del aditivo adicional y el peso del material polimérico combinados generalmente representan todo el peso de la matriz polimérica.

### Procedimiento

Se prepara la espuma de polímero aromático de alqueniolo de la presente invención de acuerdo con un procedimiento que comprende las siguientes etapas en orden: (a) proporcionar una composición espumable que comprende un polímero y un agente de expansión, en donde más del 50% en peso del polímero consiste en uno o más polímeros aromáticos de alqueniolo; y (b) expandir la composición espumable para formar una espuma polimérica.

El polímero de la composición espumable es el material polimérico como se describe para la espuma polimérica de la presente invención. Al menos 50% en peso del material polimérico es uno o más polímeros seleccionados de un grupo que consiste en polímeros aromáticos de alqueniolo. Deseablemente, el 75% en peso o más, el 90% en peso o más, el 95% en peso o más, o incluso el 100% en peso del material polimérico es uno o más polímeros aromáticos de alqueniolo. Deseablemente, el polímero aromático de alqueniolo se selecciona de polímeros de poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y combinaciones de los mismos.

El agente de expansión comprende uno o más de un alqueno fluorado (es decir, "el uno o más de un alqueno fluorado") seleccionado de un grupo que consiste en los alquenos fluorados enumerados en la Tabla 1. Como se observó en el análisis de la espuma polimérica, estos agentes de expansión específicos son deseables por su bajo ODP, bajo GWP, baja conductividad térmica y capacidad para formar espuma de polímero aromático de alqueniolo termoaislante de calidad incluso cuando más del 50% en peso del agente de expansión consiste en uno o más alquenos fluorados.

El uno o más alquenos fluorados se seleccionan de un grupo que consiste en los alquenos fluorados enumerados en la Tabla 1. Los alquenos fluorados enumerados en la Tabla 1 son particularmente deseables porque tienen una solubilidad suficientemente alta en los polímeros aromáticos de alqueniolo para formar una espuma de polímero

aromático de alqueno termoaislante de calidad que usa sólo el uno o más alquenos fluorados como agente de expansión.

5 En el procedimiento de la presente invención, el uno o más alquenos fluorados pueden representar más del 50% en peso, incluso el 75% en peso o más del peso total del agente de expansión. El uno o más alquenos fluorados pueden representar el 100% en peso del peso del agente de expansión (es decir, el agente de expansión puede consistir en el uno o más alquenos fluorados). La concentración del uno o más alquenos fluorados es suficiente para representar 0,1 moles o más por 100 gramos de espuma polimérica y es de 0,3 moles o menos, típicamente de 0,2 moles o menos, más típicamente de 0,15 moles o menos por 100 gramos de polímero.

10 En ciertas realizaciones, el agente de expansión puede contener agentes de expansión adicionales además del uno o más alquenos fluorados. Los agentes de expansión adicionales adecuados incluyen uno o más de uno de los siguientes: gases inorgánicos tales como dióxido de carbono, argón, nitrógeno y aire; agentes de expansión orgánicos tales como agua, hidrocarburos alifáticos y cíclicos que tienen de uno a nueve átomos de carbono que incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano y ciclopentano; alcanos y alquenos total y parcialmente halogenados que tienen de uno a cinco átomos de carbono, preferiblemente que no contienen cloro (por ejemplo, difluorometano (HFC-32), perfluorometano, fluoruro de etilo (HFC-161), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125) ), perfluoroetano, 2,2-difluoropropano (HFC-272fb), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc)); alcoholes alifáticos que tienen de uno a cinco átomos de carbono tales como metanol, etanol, n-propanol, e isopropanol; compuestos que contienen carbonilo tales como acetona, 2-butanona y acetaldehído; compuestos que contienen éter tales como dimetiléter, dietiléter, metiletiléter; compuestos de carboxilato tales como formiato de metilo, acetato de metilo, acetato de etilo; ácido carboxílico y agentes de expansión químicos como azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonhidrazida, 4,4-oxibenceno sulfonil semi-carbazida, p-tolueno sulfonil semi-carbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N, N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazino triazina y bicarbonato de sodio. Agentes de expansión adicionales particularmente deseables incluyen uno o ambos de agua y dióxido de carbono.

En una realización, el agente de expansión consiste en uno o más alquenos fluorados, agua y dióxido de carbono.

En otra realización, el agente de expansión consiste en uno o más alquenos fluorados, uno o más alcanos y uno o ambos de agua y dióxido de carbono.

30 La cantidad total de agente de expansión en la composición de polímero espumable es generalmente del 5% en peso o más y del 30% en peso o menos del peso de la composición espumable total. Alternativamente, la cantidad total de agente de expansión en la composición espumable es generalmente de 0,08 moles o más por 100 gramos de composición polimérica espumable y 0,2 moles o menos por 100 gramos de composición polimérica espumable.

35 El procedimiento de formación de espuma es deseablemente un procedimiento de extrusión. Un procedimiento de extrusión típico requiere preparar una composición espumable fundiendo o reblandeciendo un material polimérico y añadiendo un agente de expansión a una temperatura y presión de adición suficientes para evitar la expansión del agente de expansión. La fusión o ablandamiento del material polimérico se produce típicamente en una extrusora, junto con el mezclado en aditivos adicionales. La adición de agente de expansión puede llevarse a cabo en la extrusora o en un mezclador posterior. La expansión de la composición espumable se produce típicamente expulsando la composición espumable a través de una boquilla a una temperatura de formación de espuma a un medio a una presión más baja que la presión de mezclado y permitiendo que el agente de expansión expanda el material polimérico reblandecido formando una espuma polimérica. Es deseable enfriar la composición espumable antes de expandirla para formar una espuma de manera que la temperatura de formación de espuma sea menor que la temperatura de mezclado.

45 El procedimiento de extrusión puede ser continuo o puede ser un procedimiento semicontinuo, tal como un procedimiento de extrusión por acumulación. Un procedimiento de extrusión por acumulación comprende:

1) mezclar un material termoplástico y una composición de agente de expansión para formar una composición polimérica espumable; 2) extruir la composición polimérica espumable en una zona de retención mantenida a una temperatura y presión que no permita que la composición polimérica espumable forme espuma; la zona de retención tiene una boquilla que define una abertura de orificio en una zona de presión más baja a la que se espuma la composición polimérica espumable y una compuerta que se puede abrir que cierra el orificio de la boquilla; 3) abrir periódicamente la compuerta mientras se aplica sustancialmente a la vez presión mecánica por medio de un pistón móvil sobre la composición polimérica espumable para expulsarla de la zona de retención a través del orificio de la boquilla a la zona de presión más baja, y 4) permitir que la composición polimérica espumable expulsada se expanda para formar la espuma. El documento de patente USP 4.323.528 describe dicho procedimiento en el contexto de la fabricación de espumas de poliolefina.

El procedimiento de la presente invención también puede ser un procedimiento de perlas de espuma expandibles. En un procedimiento de perlas de espuma expandibles, se prepara una composición espumable en forma de perlas

o gránulos que comprende una combinación de polímero, cualquier aditivo y agente de expansión. Los métodos de polimerización en suspensión son un medio adecuado para preparar composiciones espumables en forma de perlas o gránulos. En un método de polimerización en suspensión, el monómero se polimeriza a medida que se suspende en un medio (típicamente un medio acuoso) como partículas discretas (que se convierten en perlas o gránulos de polímero). A menudo, un agente de expansión se combina con el monómero a medida que se polimeriza y se incorpora a las perlas o gránulos de polímero. Alternativamente, se preparan perlas o gránulos de polímero extruyendo una corriente de polímero y cortando la corriente en piezas del tamaño de gránulos o perlas. El polímero puede contener agentes de expansión químicos o el procedimiento puede incluir embeber las perlas de polímero o los gránulos con un agente de expansión para formar una composición espumable en forma de perlas. Las perlas o gránulos de composición espumable se expanden luego típicamente dentro de un molde para formar una espuma polimérica que comprende una multitud de perlas de espuma expandidas (gránulos) que se adhieren entre sí para formar una "espuma de perlas". La etapa de formación de espuma típicamente implica exponer las perlas de composición espumable (gránulos) al vapor de agua para ablandar el polímero y estimular la expansión del agente de expansión dentro del polímero. La espuma de perlas tiene una red continua característica de revestimiento polimérico correspondiente a la superficie de cada perla individual que se extiende a lo largo de la espuma y abarca grupos de celdas que se desarrollan dentro de cada perla. En particular, la espuma extruida de la presente invención está exenta de una red continua de revestimiento polimérico que abarca grupos de celdas dentro de la espuma.

Las espumas de la presente invención tienen deseablemente un espesor (dimensión perpendicular con respecto a una superficie primaria de la espuma) de nueve milímetros o más, preferiblemente de 10 milímetros o más, aún más preferiblemente de 15 milímetros o más y lo más preferiblemente de 25 milímetros o más. Las espumas más gruesas son más deseables porque ofrecen una mayor capacidad de aislamiento térmico. Sin embargo, las espumas más gruesas también son más difíciles de preparar que las espumas delgadas tal como una plancha de espuma. Aumentar el espesor aumenta la complejidad de controlar la expansión de las celdas de espumosa ya que las celdas núcleo experimentan fuerzas de resistencia diferentes a las celdas de superficie. En una plancha de espuma que tiene un espesor de nueve milímetros o menos, casi todas las celdas están próximas a una superficie de la espuma. Sin embargo, en las espumas más gruesas, ese no es el caso. Por lo tanto, es más difícil controlar la expansión de espuma para lograr la densidad de espuma y el tamaño de celda deseados en las espumas más gruesas que son deseables para el aislamiento térmico.

### Uso

La espuma polimérica de la presente invención es ideal para usar como material termoaislante. El alqueno fluorado proporciona una capacidad de aislamiento térmico a largo plazo a la espuma y es respetuoso con el medioambiente. Un método para usar la espuma como material aislante térmico comprende la etapa de colocar la espuma polimérica entre dos áreas donde una de las dos áreas experimenta una temperatura diferente con respecto a la otra área. Por ejemplo, un uso de una espuma de la presente invención puede comprender colocar la espuma en una pared de una estructura de construcción. La espuma polimérica puede servir para aislar térmicamente el interior de la estructura de las fluctuaciones de temperatura en el exterior de la estructura de construcción.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de realizaciones de la presente invención. Se determina la densidad de la espuma de acuerdo con la norma ISO método 845-85, el tamaño medio de las celdas de acuerdo con la norma ASTM método D3576-04 y el contenido de celdas abiertas de acuerdo con la norma ASTM método D-6226-05.

Se calculan los valores de conductividad térmica utilizando el método descrito por Misic y Thodos en "*The Thermal Conductivity of Hydrocarbon Gases at Normal Pressures*", A.I.Ch.E. Journal, volumen 7, páginas 264-67 (junio de 1961) y empleando valores de capacidad calorífica obtenidos utilizando el método de Joback para calcular la capacidad calorífica (véase, Reid, Prausnitz y Poling, *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS*, 4ª Edición, McGraw-Hill Book Company, páginas 154 - 157 (1987)). Las conductividades térmicas calculadas son para una espuma de 25 mm de espesor a una temperatura media de 10°C después de 90 días de envejecimiento. Se utilizan los valores de Solubilidad PS para la solubilidad del polímero y los valores de Permeabilidad PS para la permeabilidad del polímero.

Los valores de partes en peso por cien (ppc) se basan en el peso total del polímero a menos que se indique lo contrario. Los alquenos fluorados están disponibles de SynQuest Laboratories, Inc.

#### **Ejemplos (Ej) 1: Espuma de poliestireno con un agente de expansión de alqueno fluorado**

Se prepara el Ejemplo 1 mediante la alimentación de homopolímero de poliestireno (M de 168.000) en una extrusora a una temperatura de aproximadamente 200°C con 0,3 partes en peso por cien de talco y 8 ppc de 3-fluoropropeno (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>F) como agente de expansión a una presión de 105 bares para formar una mezcla espumable. La mezcla espumable se enfría a aproximadamente 123°C y se extruye a una presión de aproximadamente 69 bares a través de una boquilla de ranura ancha de aproximadamente 3,175 milímetros a presión atmosférica. La espuma resultante (Ejemplo 1) tiene un espesor de nueve milímetros, una buena calidad de capa externa, una densidad de

30,2 kg/m<sup>3</sup>, un tamaño medio de celda de 0,73 milímetros, un contenido de celda abierta de 0% y una conductividad térmica calculada a 10°C después de 90 días de aproximadamente 33,4 mW/m<sup>2</sup>\*K. El Ejemplo 1 está exento de burbujas de aire y tiene una variación de tamaño de celda del 12,3%. El Ejemplo 1 comprende 0,133 moles de 3-fluoropropeno por 100 gramos de espuma polimérica.

- 5 El Ejemplo 1 ilustra que se puede preparar una espuma de calidad a partir de poliestireno usando un agente de expansión de la Tabla 1, en particular 3-fluoropropeno, como el único agente de expansión.

**Ejemplos comparativos (Ej Comps) A y B: Tabla 2 Alqueno fluorado en espuma de poliestireno**

10 Se preparan espumas de poliestireno como se describe para el Ejemplo 1 excepto que se usa 3,3,3-trifluoropropeno (CH<sub>2</sub>=CH-CF<sub>3</sub>) como agente de expansión y no incluye talco. La presión de mezclado es de aproximadamente 198 bares. La mezcla espumable se enfría hasta aproximadamente 129°C y se extruye a través de una boquilla de ranura ancha a aproximadamente 98 bares para el Ejemplo comparativo A. La mezcla espumable se enfría hasta aproximadamente 132°C y se extruye a través de una boquilla de ranura ancha a aproximadamente 81 bares para el Ejemplo comparativo B.

15 El Ejemplo comparativo A tiene una mala calidad de capa externa, una densidad de 81,7 kg/m<sup>3</sup>, un tamaño medio de celda de 0,3 milímetros, un contenido de celdas abiertas del 17% y una variación del tamaño de celda del 69,5% y una conductividad térmica calculada a 10°C después de 90 días de aproximadamente 28,6 mW/m<sup>2</sup>\*K. El Ejemplo comparativo A comprende 0,083 moles de 3,3,3-trifluoropropeno por 100 gramos de espuma polimérica.

20 El Ejemplo comparativo B tiene una mala calidad de capa externa, una densidad de 57,1 kg/m<sup>3</sup>, un tamaño medio de celda de 0,36 milímetros, un contenido de celda abierta del 15%, una variación de tamaño de celda del 63,4% y una conductividad térmica a 10°C después de 90 días de aproximadamente 26,8 mW/m<sup>2</sup>\*K. El Ejemplo comparativo B comprende 0,083 moles de 3,3,3-trifluoropropeno por 100 gramos de espuma de polimérica.

Los ejemplos comparativos A y B ilustran la incapacidad de preparar una espuma de calidad a partir de poliestireno usando un agente de expansión de la Tabla 2, en particular 3,3,3-trifluoropropeno, como el único agente de expansión.

25 **Ejemplo 2: Tabla 2 Alqueno fluorado con etanol y dióxido de carbono en espuma de poliestireno (no de acuerdo con la invención)**

30 Se prepara espuma de poliestireno de manera similar a los ejemplos comparativos A y B, excepto que se usan 11 ppc de agente de expansión total que tiene una composición de 64% en peso de 3,3,3-trifluoropropeno (CH<sub>2</sub>=CH-CF<sub>3</sub>), 9% en peso de dióxido de carbono y 27% en peso de etanol. La presión de mezclado es de aproximadamente 95 bares. La mezcla espumable se enfría a aproximadamente 130°C y la composición espumable se extruye a través de una boquilla de ranura ancha a una presión de 68 bares antes y dejar que se expanda para formar una espuma (Ejemplo 2). Notablemente, el aumento de la cantidad de agente de expansión típicamente aumenta la variación del tamaño de la celda y, por lo tanto, aumenta la probabilidad de no lograr una espuma de calidad.

35 El Ejemplo 2 tiene una buena calidad de capa externa, una densidad de 29,2 kg/m<sup>3</sup>, un tamaño medio de celda de 0,085 milímetros, una variación de tamaño de celda de 5,9%, un contenido de celda abierta de 18%, está exenta de burbujas de aire y tiene una conductividad térmica calculada a 10°C después de 90 días de aproximadamente 27,2 mW/m<sup>2</sup>\*K. El Ejemplo 2 comprende 0,073 moles de 3,3,3-trifluoropropeno por 100 gramos de espuma polimérica.

40 El Ejemplo 2 ilustra una espuma de poliestireno de calidad preparada con más de 50% en peso del alqueno fluorado de la Tabla 2 complementado con dióxido de carbono y etanol.

**Ejemplo 3: Espuma de estireno-acrilonitrilo con un agente de expansión de alqueno fluorado**

45 Se prepara el Ejemplo 3 de manera similar al Ejemplo 1 excepto que se usa un copolímero de estireno-acrilonitrilo (15% en peso de acrilonitrilo, Mw de 118.000) y no incluye talco. La presión de mezclado es de aproximadamente 119 bares. La mezcla espumable se enfría a aproximadamente 130°C y se extruye a una presión de 75 bares a través de la boquilla de ranura ancha. La espuma resultante (Ejemplo 3) tiene un espesor de 13 milímetros, una buena calidad de capa externa, una densidad de 52,4 kg/m<sup>3</sup>, un tamaño medio de celda de 1,5 milímetros, un contenido de celdas abiertas del 3,2% y una conductividad térmica calculada a 10°C después de 90 días de aproximadamente 35,4 mW/m<sup>2</sup>\*K. El Ejemplo 3 está exento de burbujas de aire y tiene una variación de tamaño de celda del 23,0%. El Ejemplo 3 comprende 0,133 moles de 3-fluoropropeno por 100 gramos de espuma de polimérica.

50 El Ejemplo 3 ilustra que se puede preparar una espuma de calidad a partir de copolímero de estireno-acrilonitrilo usando un agente de expansión de la Tabla 1, en particular 3-fluoropropeno, como el único agente de expansión.

**Ejemplo comparativo C: Tabla 2 Alqueno fluorado en espuma de estireno-acrilonitrilo**

Se prepara una espuma de copolímero de estireno-acrilonitrilo como se describe para el Ejemplo 3, excepto que se usa 3,3,3-trifluoropropeno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ ) como agente de expansión. La presión de mezclamiento es de aproximadamente 230 bares y la presión de formación de espuma es de aproximadamente 106 bares.

- 5 La espuma resultante (Ejemplo comparativo C) tiene una mala calidad de capa externa, una densidad de  $64,6 \text{ kg/m}^3$ , un tamaño medio de celda de 0,335 milímetros y un contenido de celdas abiertas del 5,1%. El Ejemplo comparativo C tiene una variación de tamaño de celda de 67,2 % y una conductividad térmica calculada a  $10^\circ\text{C}$  después de 90 días de aproximadamente  $26,9 \text{ mW/m}^2\text{K}$ . El Ejemplo comparativo C comprende 0,083 moles de 3,3,3-trifluoropropeno por 100 gramos de espuma de polímero.
- 10 El Ejemplo comparativo C ilustra la incapacidad de preparar una espuma de calidad a partir de copolímero de estireno-acrilonitrilo usando un agente de expansión de la Tabla 2, en particular 3,3,3-trifluoropropeno, como el único agente de expansión.

**Ejemplo 4: Tabla 2 Alqueno fluorado con agua en espuma de estireno-acrilonitrilo (no de acuerdo con la invención)**

- 15 Se prepara una espuma de copolímero de estireno-acrilonitrilo de manera similar a la descrita para el Ejemplo comparativo C excepto que se usan 9,7 partes en peso por cien partes en peso del polímero de un agente de expansión que consiste en 88 % en peso de 3,3,3-trifluoropropeno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ ) y 12% en peso agua. La presión de mezclamiento es de aproximadamente 134 bares y la presión de formación de espuma es de aproximadamente 82 bares.
- 20 La espuma resultante (Ejemplo 4) tiene una buena calidad de capa externa, densidad de aproximadamente  $35,3 \text{ kg/m}^3$ , un tamaño medio de celda de aproximadamente 0,175 milímetros, una variación del tamaño de celda de aproximadamente 14,3%, un contenido de celda abierta de 0% y una conductividad térmica calculada a  $10^\circ\text{C}$  después de 90 días de aproximadamente  $25,7 \text{ mW/m}^2\text{K}$ . El Ejemplo 4 está exento de burbujas de aire. El Ejemplo 4 comprende 0,088 moles de 3,3,3-trifluoropropeno por 100 gramos de espuma polimérica.
- 25 El Ejemplo 4 ilustra la capacidad de preparar una espuma de estireno-acrilonitrilo de calidad usando un agente de expansión que contiene más del 50% en peso de un alqueno fluorado de la Tabla 2, 3,3,3-trifluoropropeno, en combinación con agua.

**Ejemplo 5: Tabla 2 Alqueno fluorado con dióxido de carbono y agua en espuma de estireno-acrilonitrilo (no de acuerdo con la invención)**

- 30 Se prepara una espuma de copolímero de estireno-acrilonitrilo de manera similar a la descrita para el Ejemplo comparativo C, excepto que se usó 9,0 partes en peso por cien partes en peso del polímero de un agente espumante que consiste en 78% en peso de 3,3,3-trifluoropropeno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ ), 11% en peso de dióxido de carbono y 11% en peso de agua. La presión de mezclado es de aproximadamente 135 bares y la presión de formación de espuma es de aproximadamente 75 bares.
- 35 La espuma resultante (Ejemplo 5) tiene una buena calidad de capa externa, una densidad de aproximadamente  $34,1 \text{ kg/m}^3$ , un tamaño medio de celda de aproximadamente 0,13 milímetros, una variación de tamaño de celda de aproximadamente 7,7%, un contenido de celda abierta de 0% y una conductividad térmica calculada a  $10^\circ\text{C}$  después de 90 días de aproximadamente  $26,2 \text{ mW/m}^2\text{K}$ . El Ejemplo 5 está exento de burbujas de aire. El Ejemplo 5 comprende 0,073 moles de 3,3,3-trifluoropropeno por 100 gramos de espuma polimérica.
- 40 El Ejemplo 5 ilustra la capacidad de preparar una espuma de estireno-acrilonitrilo de calidad usando un agente de expansión que contiene más del 50% en peso de un alqueno fluorado de la Tabla 2, 3,3,3-trifluoropropeno, en combinación con dióxido de carbono y agua.

**Ejemplo 6: Tabla 2 Alqueno fluorado con dióxido de carbono y agua en espuma de estireno-acrilonitrilo que es ignífuga (no de acuerdo con la invención)**

- 45 Se prepara una espuma polimérica de estireno-acrilonitrilo de manera similar a la descrita para el Ejemplo comparativo 5 excepto que se incluyen 2,5 partes en peso por cien partes en peso del copolímero de una composición ignífuga que consiste en 95% en peso de hexabromociclododecano, 2% en peso de estabilizador de estaño (Thermcheck PD832), uno % en peso de hidrotalcita DHJT4A y 2% en peso de antioxidante (NAUGARD™ XL1, NAUGARD es una marca comercial de Chemtura Corporation). La presión de mezclamiento es de 134 bares y la presión de formación de espuma es de aproximadamente 80 bares.

La espuma resultante (Ejemplo 6) tiene una buena calidad de capa externa, una densidad de aproximadamente  $40,0 \text{ kg/m}^3$ , un tamaño medio de celda de aproximadamente 0,31 milímetros, una variación del tamaño de celda de aproximadamente 24,6%, un contenido de celda abierta de 0% y una conductividad térmica calculada a  $10^\circ\text{C}$

## ES 2 651 445 T3

después de 90 días de aproximadamente 26,6 mW/m<sup>2</sup>\*K. El Ejemplo 6 está exento de burbujas de aire. El ejemplo 6 comprende 0,073 moles de 3,3,3-trifluoropropeno por 100 gramos de espuma de polimérica.

5 El Ejemplo 6 tiene un contenido de bromo de 1,59%, un índice de oxígeno límite (LOT) de 27,5% y un tiempo de extinción de menos de 5 segundos cuando se mide según la norma francesa de persistencia de llama M1 de acuerdo con el método de ensayo NF-P 92-5001/4/5. Con fines de comparación, el Ejemplo 5 es similar al Ejemplo 6, excepto por la usencia de un agente ignífugo. El Ejemplo 5 tiene un LOI de 19,5 y un tiempo de extinción de llama de 50 segundos.

10 El Ejemplo 6 ilustra la capacidad de preparar una espuma de estireno-acrilonitrilo de calidad que tiene propiedades ignífugas mejoradas usando un agente de expansión que contiene más del 50% en peso de un alqueno fluorado de la Tabla 2, 3,3,3-trifluoropropeno, en combinación con dióxido de carbono y agua junto con una composición ignífuga.

## REIVINDICACIONES

1. Una espuma de polímero aromático de alqueniolo que comprende una matriz polimérica, que contiene uno o más polímeros y que define una pluralidad de celdas, que tiene un tamaño medio de celda, en donde:

(a) la espuma de polímero aromático de alqueniolo tiene:

- 5 (i) un tamaño medio de celda de acuerdo con la norma ASTM método D-3576-04 que está en un intervalo entre 0,02 y 5 milímetros;
- (ii) una densidad de 64 kilogramos por metro cúbico o menos de acuerdo con la norma ISO método 845-85;
- (iii) un contenido de celda abierta inferior a 30 por ciento de acuerdo con la norma ASTM método D6226-05; y
- 10 (iv) una variación del tamaño de celda de 30% como se determina tomando el valor absoluto de la diferencia entre los tamaños medios de celda para toda la sección transversal y la parte circular de toda la sección transversal, dividiendo ese valor por el tamaño medio de celda de toda la sección transversal y multiplicándolo por 100%; y

(b) el 50 por ciento en peso o más del uno o más polímeros consiste en uno o más polímeros seleccionados de un grupo que consiste en polímeros aromáticos de alqueniolo; y

- 15 en donde la espuma de polímero aromático de alqueniolo comprende además uno o más agentes de expansión de alqueno fluorado a una concentración de 0,1 moles o más y 0,3 moles o menos por 100 gramos de espuma polimérica, seleccionándose el uno o más agentes de expansión de alqueno fluorado de:

20 hexafluoropropeno; 3-fluoropropeno, 2,3-difluoropropeno; 1,1,3-trifluoropropeno; 1,3,3-trifluoropropeno; 1,1,2-trifluoropropeno; 1-fluorobuteno; 2-fluorobuteno; 2-fluoro-2-buteno; 1,1-difluoro-1-buteno; 3,3-difluoro-1-buteno; 3,4,4-trifluoro-1-buteno; 2,3,3-trifluoro-1-buteno; 1,1,3,3-tetrafluoro-1-buteno; 1,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 4,4-difluoro-1-buteno; 2,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno; 1,1,4,4,4-pentafluoro-1-buteno; 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno; 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; y 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-propeno.

25 2. La espuma de polímero aromático de alqueniolo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la espuma polimérica está esencialmente exenta de burbujas de aire.

3. La espuma de polímero aromático de alqueniolo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el uno o más alquenos fluorados es el único agente de expansión en la espuma de polímero aromático de alqueniolo.

30 4. La espuma de polímero aromático de alqueniolo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero aromático de alqueniolo es uno o más polímeros seleccionados entre polímeros de poliestireno y copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

5. Un procedimiento para preparar una espuma de polímero aromático de alqueniolo que comprende las siguientes etapas en orden:

(a) proporcionar una composición espumable que comprende un polímero y un agente de expansión, en donde más del 50 por ciento en peso del polímero consiste en uno o más polímeros aromáticos de alqueniolo; y

35 (b) expandir la composición espumable para formar una espuma polimérica;

en donde el agente de expansión comprende uno o más alquenos fluorados a una concentración de 0,1 moles o más y 0,3 moles o menos por 100 gramos de polímero, seleccionándose el alqueno fluorado de:

40 hexafluoropropeno; 3-fluoropropeno, 2,3-difluoropropeno; 1,1,3-trifluoropropeno; 1,3,3-trifluoropropeno; 1,1,2-trifluoropropeno; 1-fluorobuteno; 2-fluorobuteno; 2-fluoro-2-buteno; 1,1-difluoro-1-buteno; 3,3-difluoro-1-buteno; 3,4,4-trifluoro-1-buteno; 2,3,3-trifluoro-1-buteno; 1,1,3,3-tetrafluoro-1-buteno; 1,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 3,3,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 4,4-difluoro-1-buteno; 2,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; 1,1,1,2-tetrafluoro-2-buteno; 1,1,4,4,4-pentafluoro-1-buteno; 2,3,3,4,4-pentafluoro-1-buteno; 1,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; 1,1,2,3,4,4,4-heptafluoro-1-buteno; y 1,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluorometil)-propeno.

45 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde más del 50 por ciento en peso del agente de expansión consiste en uno o más de los alquenos fluorados.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el agente de expansión consiste en el uno o más alquenos fluorados y uno o más agentes de expansión seleccionados de dióxido de carbono y agua.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el agente de expansión consiste en uno o más alquenos fluorados.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el polímero aromático de alqueno es uno o más polímeros seleccionados entre polímeros de poliestireno, copolímero de estireno-acrilonitrilo y mezclas de los mismos.
- 5 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el uno o más polímeros aromáticos de alqueno comprende 95 por ciento en peso o más del polímero en la composición espumable.
- 10 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el procedimiento es un procedimiento de extrusión en donde la etapa (a) incluye ablandar el polímero en una extrusora, mezclar el agente de expansión en el polímero ablandado a una temperatura de adición y a una presión de adición para formar la composición espumable y luego enfriar la composición espumable a una temperatura de formación de espuma y la etapa (b) incluye expulsar la composición espumable a través de una boquilla a la temperatura de formación de espuma en un ambiente con una presión más baja que la presión de mezclado;
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, donde el procedimiento es un procedimiento de espuma en perlas expandidas en donde la composición espumable en la etapa (a) está en forma de perlas y la etapa (b) incluye expandir mediante vapor de agua las perlas de polímero.
- 15 13. Un método de usar la espuma de polímero aromático de alqueno de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la etapa de colocar la espuma polimérica entre dos áreas en donde una de las dos áreas experimenta una temperatura diferente a la otra área.