

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 648**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/US2014/027312**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14152410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14770165 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2969470**

54 Título: **Auxiliares de procesamiento para su uso en la fabricación de espumas de poliestireno extruidas utilizando agentes de soplado con bajo potencial en calentamiento global**

30 Prioridad:

**15.03.2013 US 201361786965 P**

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

**13.06.2019**

73 Titular/es:

**OWENS CORNING INTELLECTUAL CAPITAL,  
LLC (100.0%)  
One Owens Corning Parkway  
Toledo, OH 43659, US**

72 Inventor/es:

**HAN, XIANGMIN;  
BREINDEL, RAYMOND, MARSHALL;  
BRAMMER, S., THOMAS;  
DELAVIZ, YADOLLAH;  
BOUDREAUX, CHASE, J.;  
FABIAN, BARBARA y  
ANNAN, NIKOI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 716 648 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

Auxiliares de procesamiento para su uso en la fabricación de espumas de poliestireno extruidas utilizando agentes de soplado con bajo potencial en calentamiento global

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla polimérica espumable como se define en la reivindicación 1.

10 Antecedentes

El procedimiento general utilizado en la preparación de cuerpos de espuma sintéticos extruidos generalmente incluye las etapas de fundir una composición polimérica base, incorporar uno o más agentes de soplado y otros aditivos en la masa fundida de polímero en condiciones que proporcionan el mezclado completo del agente de soplado y el polímero evitando que la mezcla espume de manera prematura, por ejemplo, bajo presión. Esta mezcla se extruye después por lo general a través de una matriz de extrusión multietapa o de una sola etapa para enfriar y reducir la presión en la mezcla, permitiendo que la mezcla espume y produzca un producto espumado. Como se apreciará, las cantidades relativas del polímero o polímeros, agente o agentes de soplado y aditivos, la temperatura y la manera en la cual la presión se reduce tenderán a afectar las calidades y propiedades del producto de espuma resultante. Como también será evidente, la mezcla espumable se mantiene bajo una presión relativamente alta hasta que pasa a través de una matriz de extrusión y se permite que se expanda en una región de presión reducida. Aunque reducida respecto a la presión en la matriz de extrusión, la región de presión reducida puede de hecho mantenerse a una presión por encima de la presión atmosférica, por ejemplo, hasta aproximadamente 2 atm o incluso más en algunas aplicaciones, puede mantenerse a una presión por debajo de la presión atmosférica, por ejemplo, por debajo de hasta aproximadamente 0,25 atm o incluso menos en algunas aplicaciones. Adicionalmente, a menos que se indique de otro modo, todas las referencias a la presión proporcionadas en la presente memoria se establecen como la presión absoluta.

La solubilidad de los agentes de soplado convencionales, tales como los clorofluorocarbonos ("CFC") y ciertos alcanos, en poliestireno tienden a reducir la viscosidad de la masa fundida de extrusión y mejorar el enfriamiento de las masas fundidas de poliestireno expandidas. Por ejemplo, la combinación de pentano y de CFC tal como freón 11 y 12 es parcialmente soluble en poliestireno y ha sido utilizada para generar espumas de poliestireno que exhibían una apariencia generalmente aceptable y propiedades físicas tales como terminado de superficie, tamaño de celda y distribución, orientación, contracción y dureza.

Sin embargo, en respuesta a la contribución aparente de tales compuestos CFC a la reducción de la capa de ozono en la estratosfera de la tierra, el uso generalizado y la liberación atmosférica acompañante de tales compuestos en aplicaciones tales como propulsores en aerosol, refrigerantes, agentes de soplado de espuma y los disolventes de especialidad se ha reducido recientemente de forma drástica o eliminado en virtud de reglamentos gubernamentales.

La divergencia del uso de compuestos CFC ha llevado a la utilización de agentes de soplado alternativos, tales como los clorofluoroalcanos que contienen hidrógeno (HCFC). Sin embargo, mientras que los HCFC se consideran agentes de soplado ecológicos en comparación con los CFC, tales compuestos contienen todavía algo de cloro y por lo tanto se dice que tienen un potencial de agotamiento de la capa de ozono.

Actualmente se está utilizando con frecuencia otra clase alternativa de agentes de soplado, los hidrofluorocarbonos (HFC) como opciones respetuosas para el ozono. En particular,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$  (HFC-245fa), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y 1,1-difluoroetano (HFC-152a), ofrecen mejoras deseables, tales como aislamiento mejorado, debido al menos en parte a la conductividad térmica baja del vapor.

También han sido considerados los hidrocarburos tales como el pentano, el hexano, el ciclopentano y otros homólogos de esta serie.

Se ha desarrollado una nueva generación de agentes de soplado de fluoroalqueno con bajo ODP (potencial de agotamiento de ozono) y bajo GWP (potencial de calentamiento global) conocidos como hidrofluoroolefinas (HFO). Las HFO han sido identificadas como agentes de soplado con bajo potencial de calentamiento global para la producción de espumas termoplásticas, tales como la espuma de poliestireno, para aislamiento térmico.

60 Sumario

La presente invención proporciona una mezcla polimérica espumable que comprende:

una composición polimérica;  
una composición de agente de soplado que comprende dióxido de carbono, al menos una hidrofluoroolefina y al menos un hidrofluorocarbono, en la que dicho dióxido de carbono comprende de 0,05 a 5,0 por ciento en peso de

la mezcla polimérica espumable; y al menos un auxiliar de procesamiento que comprende un material de cambio de fase orgánico, en el que dicho material de cambio de fase orgánico tiene una temperatura de transición de líquido a sólido a una temperatura de -5 a 60 °C, y en el que dicha mezcla espumable es capaz de extruirse en un intervalo de presión de 5,5 a 8,3 MPa (800 a 1200 psi).

5 Además, se describe un método de fabricación de una espuma polimérica extruida. El método incluye introducir una composición polimérica en un extrusor de tornillo para formar una masa fundida de polímero e inyectar al menos un auxiliar de procesamiento de cambio de fase orgánico y al menos un agente de soplado en la masa fundida de polímero para formar un material polimérico espumable. El agente de soplado preferiblemente comprende uno o  
10 más compuestos de bajo agotamiento del ozono y de bajo potencial de calentamiento global, tal como dióxido de carbono, hidrofluorocarbono, hidrofluoroolefina, y mezcla de los mismos. El método además incluye extruir la composición polimérica espumable a través de la matriz a una temperatura de procesamiento entre 5,5 y 8,3 MPa (800 a 1200 psi) para producir una espuma polimérica.

15 La mezcla polimérica espumable es capaz de formar una espuma polimérica extruida que tiene las siguientes propiedades: un valor R entre 4 y 7 por 2,54 cm (pulgada), un tamaño de celda promedio entre 0,005 y 0,6 mm, una resistencia a la compresión entre 41,4 y 551,6 kPa (6 y 80 psi), una densidad entre 20,8-64,1 kg/m<sup>3</sup> (1,3-4 pcf) y un contenido de celda abierta de menos de 30 por ciento.

20 Los siguientes y otros objetos, características, y ventajas de los conceptos inventivos generales serán más fácilmente evidentes a partir de una consideración de la descripción detallada que sigue.

#### Descripción de los dibujos

25 Las realizaciones de ejemplo de la invención serán evidentes a partir de la descripción más particular de ciertas realizaciones de ejemplo de la invención que se proporcionan a continuación y como se ilustra en los dibujos adjuntos.

30 La Figura 1 es un dibujo esquemático de un aparato de extrusión de ejemplo útil para poner en práctica el método descrito en la presente memoria.

La Figura 2 es una gráfica que ilustra una curva DSC de un auxiliar de procesamiento de cambio de fase de ejemplo.

35 La Figura 3 es una ilustración gráfica de los principales efectos que tiene el índice de fluidez del poliestireno, la concentración de CO<sub>2</sub> y los auxiliares de procesamiento de cambio de fase sobre la densidad.

La Figura 4 es una ilustración gráfica de los principales efectos que tiene el índice de fluidez del poliestireno, la concentración de CO<sub>2</sub> y los auxiliares de procesamiento de cambio de fase sobre el tamaño de celda de la espuma.

40 La Figura 5 es una ilustración gráfica de los principales efectos que tiene el índice de fluidez del poliestireno, la concentración de CO<sub>2</sub> y los auxiliares de procesamiento de cambio de fase sobre la resistencia a la compresión de la espuma.

#### Descripción detallada

45 A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por una persona experta en la materia a la cual pertenece la invención. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria pueden utilizarse en la práctica o probarse en la presente invención, en la presente memoria se describen los métodos y materiales preferidos. En los dibujos, el grosor de las líneas, las capas, y las regiones puede exagerarse para mayor claridad. Se debe observar que los números similares indicados en las figuras denotan elementos  
50 similares. El término "composición" y la expresión "composición inventiva" pueden utilizarse de manera intercambiable en la presente memoria.

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "agente de soplado" se entiende que incluye agentes de soplado físicos (por ejemplo, agentes gaseosos disueltos) o químicos (por ejemplo, un gas generado por descomposición). Un agente de soplado por lo general se añade a un polímero fundido, por ejemplo, en un extrusor, y en condiciones adecuadas, para iniciar el espumado y producir un termoplástico espumado. El agente de soplado expande la resina y forma celdas (por ejemplo, poros abiertos o cerrados). A medida que la resina se endurece o cura se produce una espuma ya sea con el agente de soplado atrapado en las celdas o bien el aire ambiental desplaza el agente de soplado en las celdas. Los agentes de soplado descritos en la presente memoria son  
60 preferidos por ser agentes de soplado aceptados ambientalmente (por ejemplo, por lo general son seguros para el medio ambiente) como será reconocido por una persona experta en la materia.

Como se usa en la presente memoria, a menos que se especifique de otro modo, los valores de los constituyentes o los componentes del agente de soplado u otras composiciones se expresan en porcentaje en peso o % en peso de cada ingrediente de la composición. Los valores proporcionados incluyen hasta e incluyen los puntos finales dados.

La presente invención se refiere a una mezcla polimérica espumable que comprende: una composición polimérica; una composición de agente de soplado que comprende dióxido de carbono, al menos una hidrofluoroolefina y al menos un hidrofluorocarbono, en la que dicho dióxido de carbono comprende de 0,05 a 5,0 por ciento en peso de la mezcla polimérica espumable; y al menos un auxiliar de procesamiento que comprende un material de cambio de fase orgánico, en el que dicho material de cambio de fase orgánico tiene una temperatura de transición de líquido a sólido a una temperatura de -5 a 60 °C, y en el que dicha mezcla espumable es capaz de extruirse en un rango de presión de 5,5 a 8,3 MPa (800 a 1200 psi). El auxiliar de procesamiento permite emplear una composición de agentes de soplado que tiene un bajo potencial de calentamiento global y un bajo potencial de agotamiento del ozono, para producir espuma polimérica de celda cerrada en las condiciones de procesamiento tradicionales.

La Figura 1 ilustra un aparato de extrusión 100 tradicional útil para poner en práctica el método descrito en la presente memoria. El aparato de extrusión 100 puede comprender un extrusor de un tornillo o de doble tornillo (no mostrado) que incluye un barril 102 que rodea un tornillo 104 en el cual se proporciona un ala en espiral 106, configurada para comprimir, y así, calentar el material introducido en el extrusor de tornillo. Como se ilustra en la Figura 1, la composición polimérica puede alimentarse en el extrusor de tornillo como un sólido fluido, tales como perlas, gránulos o pellets, o como una masa fundida líquida o semilíquida, de una o más tolvas de alimentación 108 (no mostradas).

La composición polimérica espumable es la cadena principal de la formulación y proporciona resistencia, flexibilidad, dureza y durabilidad al producto final. La composición polimérica espumable no está limitada en particular, y en general, cualquier polímero capaz de ser espumado puede utilizarse como el polímero espumable en la mezcla de resina. La composición polimérica espumable puede ser termoplástica o termoendurecible. La composición polimérica particular puede seleccionarse para proporcionar suficiente resistencia mecánica y/o al proceso utilizado para formar productos poliméricos espumados finales. Además, la composición polimérica espumable preferiblemente es químicamente estable, es decir, por lo general no es reactiva, dentro del intervalo de temperatura esperado durante la formación y posterior uso en una espuma polimérica. Los ejemplos no limitantes de las composiciones poliméricas espumables adecuadas incluyen al menos uno de los siguientes materiales: polímeros aromáticos de alqueno, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilo) clorado (CPVC), polietileno, polipropileno, policarbonatos, poliisocianuratos, polieterimidias, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polimetilmetacrilatos, poliuretanos, compuestos fenólicos, poliolefinas, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-acrilonitrilo-butadieno, terpolímero de bloque acrílico/estireno/acrilonitrilo (ASA), polisulfona, poliuretano, polifenilensulfuro, resinas acetales, poliamidas, poliaramidas, poliimidias, ésteres de ácido poliacrílico, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de estireno y butadieno, copolímeros de vinilacetato y etileno, polímeros modificados de caucho, mezclas de polímeros termoplásticos y combinaciones de los mismos.

En una realización de ejemplo, la composición polimérica espumable es un material de polímero aromático de alqueno. Los materiales de polímero aromático de alqueno adecuados incluyen homopolímeros aromáticos de alqueno y copolímeros de compuestos aromáticos de alqueno y comonómeros etilénicamente insaturados copomerizables. Adicionalmente, el material de polímero aromático de alqueno puede incluir proporciones menores de polímeros aromáticos no alqueno. El material de polímero aromático de alqueno puede formarse con uno o más homopolímeros aromáticos de alqueno, uno o más copolímeros aromáticos de alqueno, una mezcla de uno o más de cada uno de los homopolímeros y copolímeros aromáticos de alqueno o mezclas de los mismos con un polímero aromático no alqueno.

Los ejemplos de polímeros aromáticos de alqueno incluyen, pero no se limitan a, aquellos polímeros aromáticos de alqueno derivados de compuestos aromáticos de alqueno tales como estireno, alfa-metilestireno, etilestireno, vinilbenceno, viniltolueno, cloroestireno y bromoestireno. Al menos en una realización, el polímero aromático de alqueno es poliestireno.

Hay que señalar que las propiedades de la espuma o el producto de espuma extruido pueden ser modificadas mediante la selección del peso molecular del polímero. Por ejemplo, la preparación de productos de espuma extruidos de menor densidad se facilita con el uso de polímeros de peso molecular menor. Por otro lado, la preparación de productos de espuma extruidos de mayor densidad se facilita con el uso de polímeros de peso molecular mayor o resinas de viscosidad mayor.

A medida que la composición polimérica avanza a través del extrusor de tornillo 100, el espacio decreciente del ala 106 define un espacio sucesivamente menor a través del cual la composición polimérica es empujada por la rotación del tornillo. Este volumen en descenso actúa para incrementar la temperatura de la composición polimérica para obtener una masa fundida de polímero (si se utilizó el material de inicio sólido) y/o para incrementar la temperatura de la masa fundida polimérica.

En algunas realizaciones de ejemplo, uno o más auxiliares de procesamiento de polímero y/o agentes de soplado pueden proporcionarse a través de la tolva de alimentación 108. En otras realizaciones de ejemplo, a medida que la composición polimérica avanza a través del extrusor de tornillo 100, pueden proporcionarse uno o más puertos a través del barril 102 con el aparato 110 asociado configurado para inyectar uno o más auxiliares de procesamiento

de polímero en la composición polimérica. De manera similar, uno o más puertos pueden proporcionarse a través del barril 102 con el aparato asociado 112 para inyectar uno o más agentes de soplado en la composición polimérica.

El método descrito en la presente memoria puede utilizar uno o más de una variedad de agentes de soplado para lograr las propiedades de espuma polimérica deseadas en el producto final. La composición de agente de soplado usada en la mezcla polimérica espumable de la invención comprende dióxido de carbono, al menos una hidrofluoroolefina y al menos en hidrofluorocarbono.

El agente de soplado puede introducirse en forma líquida o gaseosa (por ejemplo, un agente de soplado físico) o puede generarse in situ mientras se produce la espuma (por ejemplo, un agente de soplado químico). Por ejemplo, el agente de soplado puede formarse por descomposición de otro constituyente durante la producción del termoplástico espumado. Por ejemplo, se puede agregar una composición de carbonato o ácido policarbónico a la resina espumable y se generará dióxido de carbono al calentarse durante el proceso de extrusión. Se incluye CO<sub>2</sub> como agente espumante en una cantidad de 0,05 a 5,0 por ciento en peso. En realizaciones de ejemplo, se incluye CO<sub>2</sub> en una cantidad entre aproximadamente 1,0 y 3,5 por ciento en peso.

El agente de soplado comprende uno o más agentes de soplado de hidrofluoroolefina, tales como, por ejemplo, 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf); 2,3,3-trifluoropropeno; (cis y/o trans)-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), particularmente el isómero trans; 1,1,3,3-tetrafluoropropeno; 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf); (cis y / o trans)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye); 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc); 1,1,2,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc); hexafluoropropeno (HFO-1216); 2-fluoropropeno, 1-fluoropropeno; 1,1-difluoropropeno; 3,3-difluoropropeno; 4,4,4-trifluoro-1-buteno; 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1; 3,4,4,4-tetrafluoro-1-buteno; octafluoro-2-penteno (HFO-1438); 1,1,3,3,3-pentafluoro-2-metil-1-propeno; octafluoro-1-buteno; 2,3,3,4,4,4-hexafluoro-1-buteno; 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336m/z); 1,2-difluoroeteno (HFO-1132); 1,1,1,2,4,4,4-heptafluoro-2-buteno; 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; 1,1,1-trifluoro-2-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 soplado comprende uno o más hidrofluorocarbonos. El hidrofluorocarbono específico utilizado no está particularmente limitado. Una lista no exhaustiva de ejemplos de agentes de soplado HFC de soplado adecuados incluye 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), difluorometano (HFC-32), 1,3,3,3-pentafluoropropano (HFO-1234ze), pentafluoroetano (HFC-125), fluoroetano (HFC-161), 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano (HFC 236ca), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa), 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano (HFC-245ca), 1,1,2,3,3-pentafluoropropano (HFC-245ea), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano (HFC-356mff), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones de ejemplo, los HFO y/o HFC pueden incluirse como un agente de soplado en una cantidad de aproximadamente 0,05 a 5,0 por ciento en peso. En otras realizaciones de ejemplo, los HFO y/o HFC se incluyen en una cantidad entre aproximadamente 2,0 y 4,0 por ciento en peso.

Además de los agentes de soplado, se añaden uno o más auxiliares de procesamiento a la masa fundida polimérica para aumentar la ventana de procesamiento para la fabricación de espuma de poliestireno. El(los) auxiliar(es) de procesamiento comprende(n) un material de cambio de fase orgánico. Un material de cambio de fase es un material que tiene una temperatura de transición de líquido a sólido a una temperatura particular. La temperatura de transición del material de cambio de fase se puede variar en un intervalo de temperatura (-5 a 60 °C), dependiendo de las diferentes longitudes de la cadena molecular. En algunas realizaciones de ejemplo, el material de cambio de fase tiene una temperatura de transición de líquido a sólido a 24 °C ("PT 24"). El material de cambio de fase orgánico puede comprender, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos y cera, o una combinación de los dos. En algunas realizaciones de ejemplo, el material de cambio de fase orgánico comprende entre aproximadamente 16 y 18 carbonos, como un éster octílico del ácido hexadecanoico, también conocido como cera de abeja sintética.

El auxiliar de procesamiento se puede incluir en cualquier cantidad para proporcionar el beneficio requerido al proceso de espuma de poliestireno. En algunas realizaciones de ejemplo, el auxiliar de procesamiento se incluye en aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10,0 por ciento en peso. En otras realizaciones de ejemplo, el auxiliar de procesamiento se incluye en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 por ciento en peso.

Los ésteres de ácidos grasos se pueden bombear directamente en una extrusora en forma líquida, o alternativamente, los ésteres de ácidos grasos se pueden microencapsular en polvos y alimentarse directamente a una tolva. El material utilizado para microencapsular los ésteres de ácidos grasos puede comprender uno o más polímeros, tales como, por ejemplo, melamina-formaldehído, urea-formaldehído y resinas de copolímero de acrilato. De acuerdo con diversos aspectos de la presente invención, la microencapsulación de los ésteres de ácidos grasos puede reducir la difusividad de los agentes de soplado atrapando los gases del agente de soplado dentro de las

cubiertas de la microencapsulación. Una encapsulación de este tipo proporciona una liberación controlada, en donde la cubierta puede dejar que el CO<sub>2</sub> se difunda, pero evitará que el éster de ácido graso se difunda fuera de la cubierta. Se contempla además que los ésteres de ácidos grasos se combinen en un material portador, tal como un material de polímero de poliestireno, y se incorporen en los pellets de masterbatch para el suministro directo en la extrusora.

Los materiales de cambio de fase de ejemplo pueden incluir los materiales que se enumeran a continuación en la Tabla 1.

**Tabla 1: Materiales de cambio de fase y temperaturas de transición de fase correspondientes.**

PCM (Materiales de cambio de fase por sus siglas en inglés)	Temperaturas de transición de fase de sólido a líquido (° C)	Composición química
PT-5	-5	Cera de abejas sintética
PT24	24	Cera de abejas sintética
Polvo microencapsulado PT24	24	80 % de cera de abejas sintética 20 % de material de pared encapsulado
Polvo microencapsulado PT33	33	80 % de cera de abejas sintética 20 % de material de pared encapsulado
PT60	60	Cera de abejas sintética

La Figura 2 ilustra una curva DSC de un material de cambio de fase de ejemplo (PT24), en la que la temperatura de transición de fase de sólido a líquido se determina como el valor pico

La inclusión de un(os) auxiliar(es) de procesamiento de éster de ácido graso provoca que la ventana disponible para el procesamiento se amplíe de varias maneras. Por ejemplo, la estructura química de los materiales que cambian de fase puede hacerlos más compatibles con los agentes de soplado y, por lo tanto, aumentar la solubilidad de los agentes de soplado en el poliestireno y disminuir la difusividad de los gases fuera del poliestireno. Además, el bajo peso molecular de los materiales que cambian de fase puede plastificar la masa fundida de poliestireno y mejorar las propiedades reológicas para una mejor formación de espuma. La ventana de procesamiento puede ampliarse aún más debido a la liberación de calor de los materiales que cambian de fase al cambiar de la fase líquida a la fase sólida durante el proceso de enfriamiento de la plancha de espuma, lo que puede retardar el proceso de gelificación por fusión (asentamiento de la plancha). Al ampliar la ventana operativa, la espuma puede lograr propiedades deseables, como un valor R suficiente.

La composición espumable puede contener además al menos un agente atenuante de infrarrojos (IAA) para aumentar el valor R del producto de espuma. Los agentes de soplado, como los HFC y los HFO, aunque respetuosos con el medio ambiente, tienden a disminuir el valor R del producto de espuma en comparación con un producto de espuma de HCFC convencional. Sin embargo, se descubrió que la adición de niveles bajos de un agente atenuante de infrarrojos a una composición espumable que contiene dichos agentes de soplado puede aumentar el valor R de la espuma hasta una cantidad al menos comparable o mejor que una espuma producida con un agente de soplado HCFC. Aunque el agente atenuante de infrarrojos aumenta el valor R para las espumas que incluyen agentes espumantes HFO y/o HFC, la adición de agentes atenuantes de infrarrojos también tiende a disminuir el tamaño de celda de las celdas en la espuma, lo que resulta en productos espumados finales indeseables. En particular, los tamaños de celda pequeños tienden a aumentar la densidad aparente de la plancha, aumentar el coste del producto y reducir la ventana del proceso durante el proceso de extrusión. Además, los agentes atenuantes de infrarrojos aumentan indeseablemente la reología de fusión, lo que dará como resultado un aumento de la presión de la matriz.

Los ejemplos no limitantes de agentes atenuantes de infrarrojos adecuados para el uso en la presente composición incluyen nanografito, negro de carbono, carbono amorfo en polvo, asfalto, asfalto granulado, vidrio molido, hebras de fibra de vidrio, mica, óxido de hierro negro, escamas metálicas (por ejemplo, escamas de aluminio), nanotubos de carbono, plaquetas de nanografeno, nanofibras de carbono, carbón activado, dióxido de titanio y combinaciones de los mismos. En realizaciones de ejemplo, el agente atenuante de infrarrojos está presente en la composición de espuma en una cantidad del 0,005 % al 5,0 % en peso de la composición total. En otras realizaciones, el agente atenuante de infrarrojos puede estar presente en una cantidad del 0,05 al 3,0 % en peso, del 0,05 al 2,0 % en peso, o del 0,1 al 1,0 % en peso. En algunas realizaciones de ejemplo, el agente atenuante de infrarrojos está presente en la composición en una cantidad menor o igual al 0,5 % en peso.

En al menos una realización de ejemplo, el agente atenuante de infrarrojos es el nanografito. El nanografito puede ser multicapa por expansión a alta temperatura del horno a partir de grafito natural tratado con ácido o expansión por calentamiento por microondas a partir de grafito natural saturado de humedad. Además, el nanografito puede ser un nanografito multicapa que tiene al menos una dimensión con un espesor inferior a 100 nm. En algunas realizaciones de ejemplo, el grafito puede tratarse mecánicamente, tal como mediante molienda por chorro de aire para pulverizar

las partículas de nanografito. La pulverización de las partículas garantiza que la escama de nanografito y otras dimensiones de las partículas sean inferiores a 150 micrómetros.

El nanografito puede o no modificarse químicamente o en la superficie y puede combinarse en un copolímero de polietileno y acrilato de metilo (EMA), que se utiliza como medio y como portador para el nanografito. Otros posibles portadores para el nanografito incluyen portadores de polímeros tales como, pero sin limitación, polimetacrilato de metilo (PMMA), poliestireno, alcohol polivinílico (PVOH) y acetato de polivinilo (PVA). En realizaciones de ejemplo, el nanografito se distribuye de manera sustancialmente uniforme para su uso en la composición de la invención en el presente documento, la frase "distribuido de manera sustancialmente uniforme" significa que la sustancia (por ejemplo, el nanografito) está distribuida de manera uniforme o está distribuida de manera casi uniforme dentro de la espuma.

Además, la composición de la invención puede contener un agente piroretardante en una cantidad de hasta el 1,0 % en peso. Por ejemplo, se pueden agregar productos químicos piroretardantes en el proceso de fabricación de espuma extruida para impartir características piroretardantes a los productos de espuma extruida. Los ejemplos no limitantes de productos químicos piroretardantes adecuados para su uso en la composición de la invención incluyen compuestos alifáticos bromados tales como hexabromociclododecano y pentabromociclohexano, éteres fenílicos bromados, éteres del ácido tetrabromoftálico y combinaciones de los mismos.

Aditivos opcionales tales como agentes de nucleación, agentes plastificantes, pigmentos, elastómeros, auxiliares de extrusión, antioxidantes, cargas, agentes antiestáticos, biocidas y/o absorbentes de UV pueden incorporarse a la composición de la invención. Estos aditivos opcionales pueden incluirse en las cantidades necesarias para obtener las características deseadas del gel espumable o productos de espuma extruida resultantes. Los aditivos pueden añadirse a la mezcla de polímeros o pueden incorporarse a la mezcla de polímeros antes, durante o después del proceso de polimerización utilizado para hacer el polímero.

Una vez que el(los) auxiliar(es) de procesamiento de polímeros, el(los) agente(s) de soplado y los aditivos opcionales adicionales se han introducido en el material polimérico, la mezcla resultante se somete a una mezcla adicional suficiente para distribuir cada uno de los aditivos generalmente uniformemente en toda la composición polimérica para obtener una composición de extrusión.

Esta composición de extrusión se fuerza luego a través de una matriz de extrusión 114 y sale de la matriz en una región de presión reducida (que puede estar por encima, o más típicamente por debajo de la presión atmosférica), lo que permite que el agente de soplado se expanda y produzca una capa o placa de espuma polimérica. La espuma polimérica se puede someter a un procesamiento adicional, como calandrado, inmersión en agua, pulverizadores de enfriamiento u otras operaciones para controlar el espesor y otras propiedades del producto de espuma polimérica resultante.

La composición de espuma produce planchas rígidas de espuma polimérica, de celdas sustancialmente cerradas, preparados por un proceso de extrusión. Las espumas extruidas tienen una estructura celular con celdas definidas por membranas celulares y puntales. Los puntales se forman en la intersección de las membranas celulares, con las membranas celulares que cubren las ventanas celulares interconectadas entre los puntales. En la presente invención, la composición de la invención produce espumas celulares sustancialmente cerradas con una densidad media de 16,0 kg/m<sup>3</sup> a 80,0 kg/m<sup>3</sup> (1,0 libras/pie<sup>3</sup> a 5,0 libras/pie<sup>3</sup>) o desde 20,8 kg/m<sup>3</sup> a 64,1 kg/m<sup>3</sup> (1,3 libras/pie<sup>3</sup> a 4,0 libras/pie<sup>3</sup>). Debe apreciarse que la frase "celda sustancialmente cerrada" pretende indicar que la espuma contiene todas las celdas cerradas o que casi todas las celdas en la estructura celular están cerradas. En la mayoría de las realizaciones de ejemplo, no más del 30,0 % de las celdas son celdas abiertas, y en particular, no más del 10,0 %, o más del 5,0 % son celdas abiertas, o de otro modo celdas "no cerradas". La estructura de celda cerrada ayuda a aumentar el valor R de un producto de aislamiento formado y espumado. Sin embargo, debe apreciarse que está dentro del alcance de la presente invención producir una estructura de celda abierta, aunque dicha estructura de celda abierta no es una realización de ejemplo.

Además, la composición de espuma de la invención produce espumas extruidas que tienen valores de aislamiento (valores R) de aproximadamente 4,0-7,0 por 2,54 cm (pulgada). En al menos una realización, el valor R es 5,0 por 2,54 cm (pulgada). Además, el tamaño de celda promedio de la espuma extruida y los productos espumados es de 0,005 mm (5 micrómetros) a 0,6 mm (600 micrómetros) y, en algunas realizaciones, de 0,160 mm (160 micrómetros) a 0,200 mm (200 micrómetros). La espuma extruida se puede formar en un producto de aislamiento como planchas rígidas de aislamiento, espuma de aislamiento, productos de embalaje y aislamiento de edificios o aislamiento subterráneo (por ejemplo, aislamiento de carreteras, pistas de aeropuertos, ferrocarriles y servicios públicos subterráneos).

La composición espumable de la invención adicionalmente puede producir espumas extruidas que tienen una alta resistencia a la compresión, que definen la capacidad de un material de espuma para soportar fuerzas de empuje dirigidas axialmente. En al menos una realización de ejemplo, las espumas extruidas tienen una resistencia a la compresión dentro del intervalo deseado para las espumas extruidas, que está entre aproximadamente 41,4 y 551,6 kPa (6 y 80 psi). En algunas realizaciones de ejemplo, la composición espumable de la invención produce una espuma que tiene una resistencia a la compresión entre 137,9 y 468,8 kPa (20 y 68 psi).

De acuerdo con otro aspecto de ejemplo, las espumas extruidas poseen un alto nivel de estabilidad dimensional. Por ejemplo, el cambio de dimensión en cualquier dirección es del 5 % o menos. Además, la espuma formada por la composición de la invención es deseablemente monomodal y las celdas tienen un tamaño de celda promedio relativamente uniforme. Como se usa en este documento, el tamaño de celda promedio es un promedio de los tamaños de celda como se determina en las direcciones X, Y y Z. En particular, la dirección "X" es la dirección de extrusión, la dirección "Y" es la dirección transversal de la máquina y la dirección "Z" es el grosor. En la presente invención, el mayor impacto en la ampliación de celda es en las direcciones X e Y, lo cual es deseable desde una perspectiva de orientación y de valor R. Además, otras modificaciones del proceso permitirían aumentar la orientación Z para mejorar las propiedades mecánicas y al mismo tiempo lograr una propiedad térmica aceptable. La espuma extruida se puede utilizar para hacer productos de aislamiento, como planchas rígidas de aislamiento, espuma de aislamiento y productos de embalaje.

Las composiciones se han descrito anteriormente tanto genéricamente como con respecto a diversas realizaciones de ejemplo. Aunque los conceptos inventivos generales se han expuesto en lo que se cree que son realizaciones de ejemplo, se puede seleccionar una amplia variedad de alternativas conocidas por los expertos en la técnica dentro de la divulgación genérica.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos introducen alrededor de 0,5 ~ 3,0 % en peso de materiales auxiliares de procesamiento que cambian de fase en una formulación de poliestireno para facilitar la extrusión de planchas de espuma de XPS (poliestireno extruido) utilizando una línea tradicional de procesamiento por extrusión. La línea de extrusión tenía una tasa de producción de 100 ~ 160 kg/h. Los agentes de soplado utilizados en el proceso de extrusión de planchas de espuma incluyen CO<sub>2</sub> y/o HFO-1234ze. El proceso produjo planchas de espuma con un grosor de aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) y una anchura mayor que 50,8 cm (20 pulgadas) utilizando una temperatura de matriz de espuma entre 110 a 130 °C y una presión de matriz de espuma entre 5515,8 a 7584,2 kPa (800 a 1100 psi).

#### Ejemplo de referencia 1. Expansión de la ventana operativa con material de cambio de fase en la espumación con CO<sub>2</sub>

Se aplicó un uno por ciento de polvo microencapsulado de PT24 que contenía un 80 % de material de cambio de fase y un 20 % de material de pared de encapsulación para la espumación de XPS utilizando aproximadamente 3,7 – 4,3 % de agente de soplado con CO<sub>2</sub>. Se produjo suavemente una plancha de espuma con un espesor de 2,54 cm y las propiedades de la plancha de espuma resultante se muestran como Muestras 1 y 2 en la Tabla 2 a continuación. Las propiedades de la plancha de espuma están dentro del intervalo aceptable para las planchas de espuma tradicionales. En particular, las planchas tienen una densidad de entre 22,4 y 48,1 kg/m<sup>3</sup> (1,4 y 3 pcf), un valor R de 4-7 por 2,54 cm (pulgada), un tamaño de celda entre aproximadamente 0,005 y 0,6 mm, una resistencia a la compresión entre aproximadamente 41,4 y 551,6 kPa (6 y 80 psi), y un contenido de celda abierta de menos del 30 por ciento. Por el contrario, sin el material de cambio de fase, el proceso no podría continuar bajo las condiciones de procesamiento similares debido a la superación de la presión de la matriz (Muestra n.º 3). Esta observación indica que los materiales de cambio de fase son necesarios para equilibrar el perfil de presión en la línea de extrusión de espumación de XPS. Esto convierte al material de cambio de fase en un auxiliar de procesamiento necesario que ayuda a operar la extrusión a presiones significativamente más bajas.

Tabla 2: Aplicación de PCM (PT microencapsulado en polvo) para espumación de XPS con CO<sub>2</sub>.

n.º de muestra	Polvo microencapsulado PT24 (% en peso)	kPa (psi) de presión de la matriz	kg/m <sup>3</sup> (pcf) de densidad de espuma	Valor R	Tamaño de celda (mm)	Celda abierta (%)	kPa (psi) de resistencia a la compresión
1	1	7391 (1072)	43,41 (2,71)	4,29	0,182	3,39	248,83 (36,09)
2	1	7453 (1081)	29,25 (1,87)	4,15	0,201	4,59	143,00 (20,74)
3	0	>8274 (>1200)	(N/A)	N/A	N/A	N/A	N/A

#### Ejemplo comparativo 2. Aplicación de líquido PT24 en la espumación con CO<sub>2</sub>

Se inyectó un auxiliar de procesamiento líquido, PT24, directamente en la extrusora con 3,5 % de CO<sub>2</sub> como el agente de soplado. Se produjo una plancha de espuma de XPS con buena calidad de superficie sin ninguna modificación a las condiciones de espumación tradicionales. Las propiedades de la plancha de espuma se ilustran a continuación, en la Tabla 3. Esto demuestra además el beneficio de usar los materiales de cambio de fase en cuestión como auxiliar de procesamiento cuando se usa CO<sub>2</sub> como el agente de soplado.

Tabla 3. Aplicación de líquido PT24 para espumación de XPS con CO<sub>2</sub>

n.º de muestra	líquido PT24 (% en peso)	kg/m <sup>3</sup> (pcf) de densidad de espuma	Valor R	Tamaño de celda (mm)	Celda abierta (%)	kPa (psi) de resistencia a la compresión
4	0,8	45,01 (2,81)	4,41	0,16	1,99	252,35 (36,6)
5	1,2	44,37 (2,77)	4,39	0,17	5,94	224,77 (32,6)
6	1,6	44,53 (2,78)	4,41	0,17	6,31	226,148 (32,8)

Ejemplo de referencia 3. Diseño del experimento (DOE) del uso de polvo microencapsulado PT24 en la espumación con CO<sub>2</sub>

5 Se desarrolló un Diseño de Experimento ("DOE", por sus siglas en inglés) para comprender la influencia que tienen los auxiliares de procesamiento de cambio de fase en las propiedades de la espuma. Un DOE es un ejercicio de recopilación de información donde una o más variaciones están presentes. El diseño específico del DOE se basó en tres parámetros clave: el nivel de uso del material que cambia la fase (entre 1 y 3 % en peso), el índice de flujo de masa fundida de poliestireno y la concentración de CO<sub>2</sub>. Se realizó un solo DOE con tres factores y dos niveles (bajo y alto).

10 Los efectos principales de los tres parámetros clave para la densidad de la espuma, el tamaño de la celda de la espuma y la resistencia a la compresión se resumen en las Figuras 3, 4 y 5, respectivamente. La Figura 3 ilustra los efectos que los diversos parámetros tienen sobre la densidad de la espuma cuando se exponen a niveles bajos y altos. Por ejemplo, a un alto índice de flujo de masa fundida de poliestireno, la densidad de la espuma también es alta. A la inversa, al aumentar el CO<sub>2</sub> o la concentración de material que cambia de fase, la densidad de la espuma disminuye. La Figura 4 ilustra los efectos que los distintos parámetros tienen sobre el tamaño de la celda. Según los resultados del DOE, parece que al aumentar el flujo de masa fundida de poliestireno también aumenta el tamaño de la celda de espuma; sin embargo, como fue el caso con la densidad, al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub>, el tamaño celular de la espuma disminuye. La cantidad de material de cambio de fase no parece afectar al tamaño de la celda de espuma. Con respecto a la compresión, la Figura 5 ilustra que un índice de flujo de masa fundida de poliestireno disminuido parece reducir también la resistencia a la compresión de la espuma, mientras que el aumento de la cantidad de material que cambia de fase también disminuye la resistencia a la compresión de la espuma. Sin embargo, el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> parece aumentar también la resistencia a la compresión.

Ejemplo de referencia 4. Aplicación de polvo microencapsulado PT24 en la espumación con HFO-1234ze

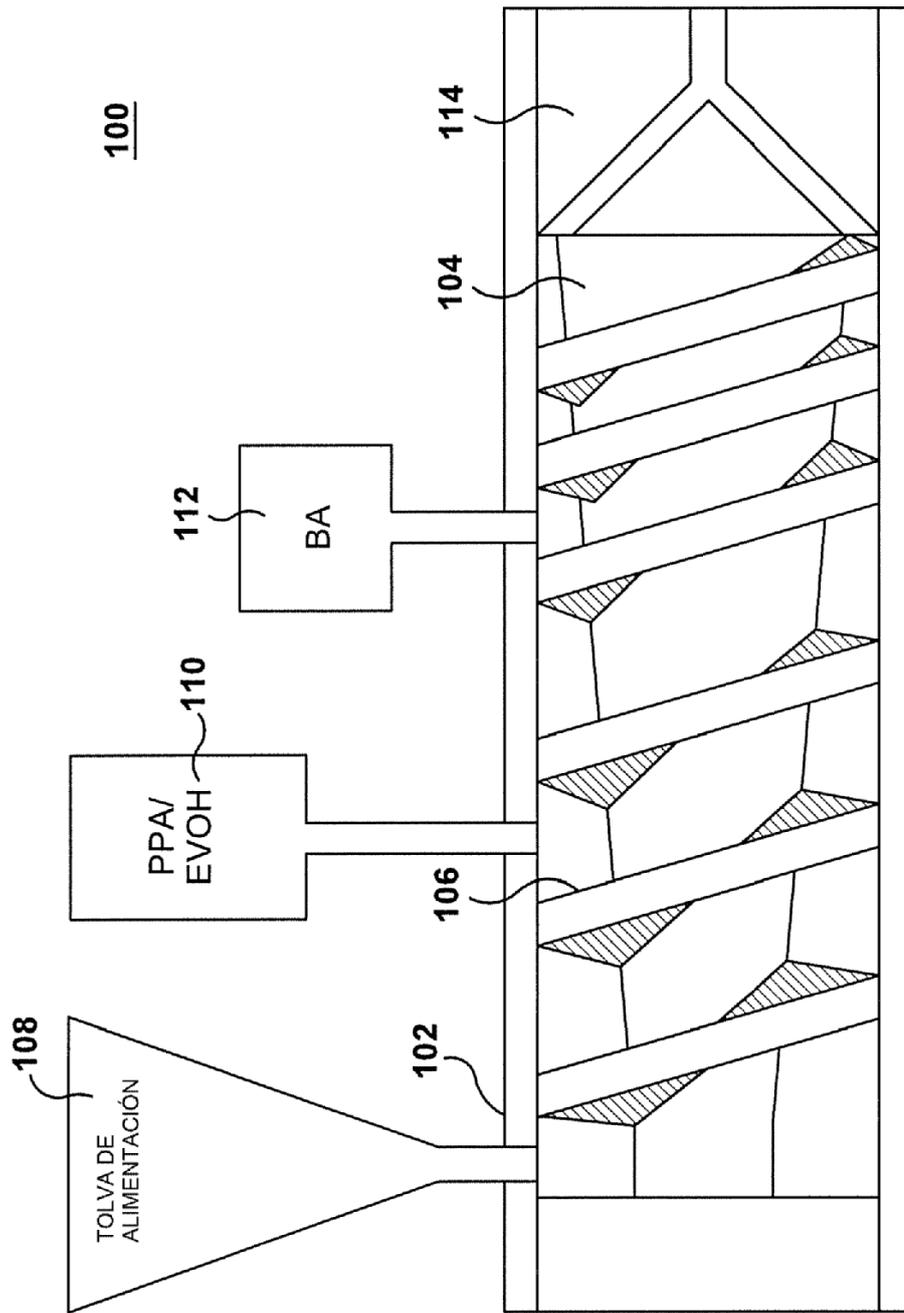
30 Se demostró que los materiales de cambio de fase son buenos auxiliares de procesamiento cuando se usan HFO y CO<sub>2</sub> como los agentes de soplado. La tabla 4, a continuación, resume las propiedades de la plancha de espuma fabricada. Se combinaron diferentes niveles de HFO-1234ze con diferentes niveles de CO<sub>2</sub>. Como auxiliar de procesamiento, se incluyó 1,0 % en peso de polvo microencapsulado PT24. Aunque el tamaño de la celda está en el extremo inferior de las espumas de XPS tradicionales, otras propiedades están dentro del intervalo aceptable. Además, el proceso es más estable que sin los materiales de cambio de fase como auxiliar de procesamiento.

Tabla 4. Aplicación de polvo microencapsulado PT24 para espumación de XPS con HFO/CO<sub>2</sub>.

n.º de muestra	Polvo microencapsulado PT24 (% en peso)	HFO-1234ze (% en peso)	CO <sub>2</sub> (% en peso)	kg/m <sup>3</sup> (pcf) de densidad de espuma	Valor R	Tamaño de celda (mm)	Celda abierta (%)	kPa (psi) de resistencia a la compresión
7	1	2,5	3,0	46,5 (2,90)	4,74	0,10	1,25	491,6 (71,3)
8	1	2,5	3,0	47,1 (2,94)	4,72	0,10	1,34	553,7 (77,4)
9	1	2,5	2,7	45,7 (2,85)	4,74	0,10	1,98	434,4 (63,0)
10	1	4,0	2,1	47,1 (2,94)	4,88	0,09	0,33	486,1 (70,5)
11	1	4,0	2,1	45,7 (2,85)	4,81	0,09	1,79	521,9 (75,7)
12	1	4,0	1,0	53,8 (3,36)	4,93	0,13	1,71	468,2 (67,9)

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla polimérica espumable que comprende:
  - 5 una composición polimérica;  
una composición de agente de soplado que comprende dióxido de carbono, al menos una hidrofluoroolefina y al menos un hidrofluorocarbono, en la que dicho dióxido de carbono comprende de 0,05 a 5,0 por ciento en peso de la mezcla polimérica espumable; y
  - 10 al menos un auxiliar de procesamiento que comprende un material de cambio de fase orgánico, en donde dicho material de cambio de fase orgánico tiene una temperatura de transición de líquido a sólido a una temperatura de -5 a 60 °C, y en donde dicha mezcla espumable es capaz de extruirse a un rango de presión de 5,5 a 8,3 MPa (800 a 1200 psi).
- 15 2. La mezcla polimérica espumable de la reivindicación 1, en la que dicho auxiliar de procesamiento comprende al menos uno de un éster de ácido graso y una cera.
3. La mezcla polimérica espumable de la reivindicación 2, en la que dicho auxiliar de procesamiento comprende una cera de abeja sintética.
- 20 4. La mezcla polimérica espumable de la reivindicación 1, en la que dicho auxiliar de procesamiento comprende entre 0,05 y 10,0 por ciento en peso de la mezcla polimérica espumable total.
5. La mezcla polimérica espumable de la reivindicación 1, en la que dicho auxiliar de procesamiento está microencapsulado.
- 25 6. La mezcla polimérica espumable de la reivindicación 1, que incluye además al menos un agente atenuante de infrarrojos.



**FIG. 1**

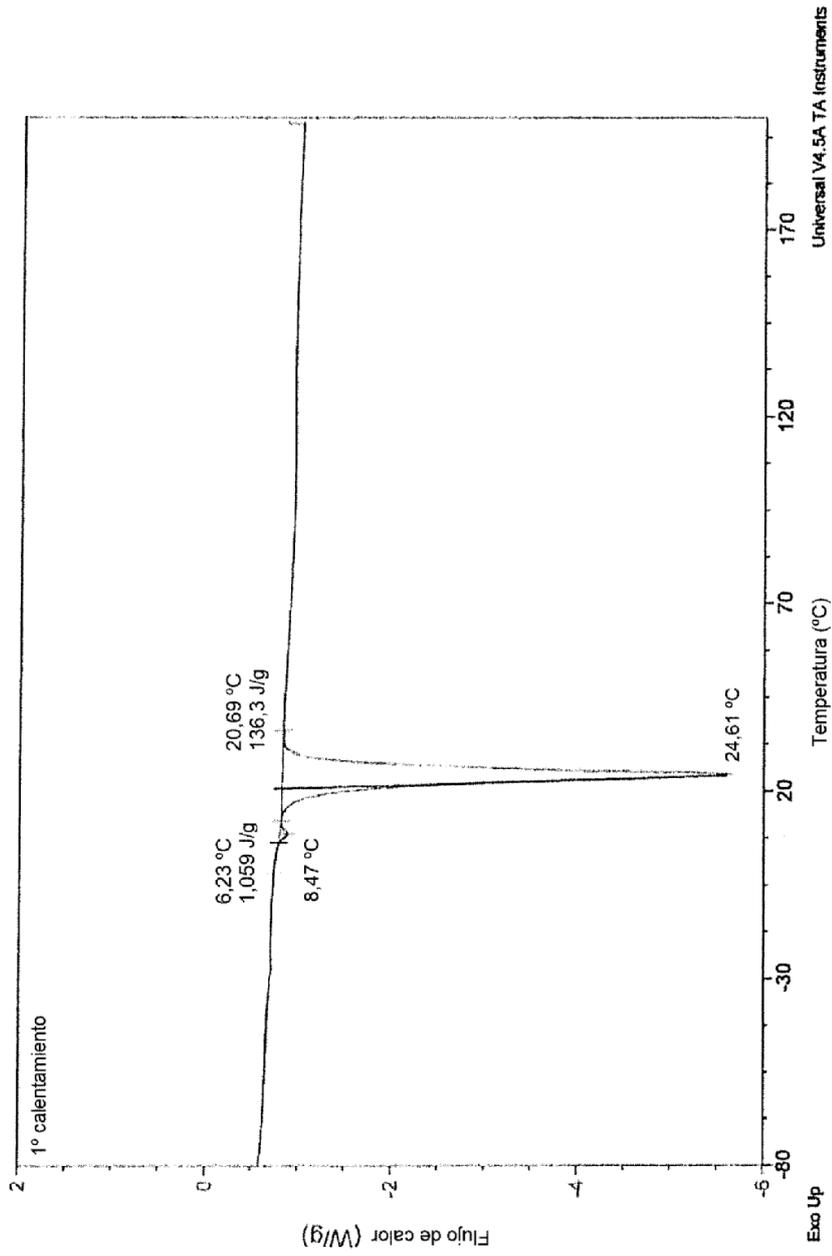
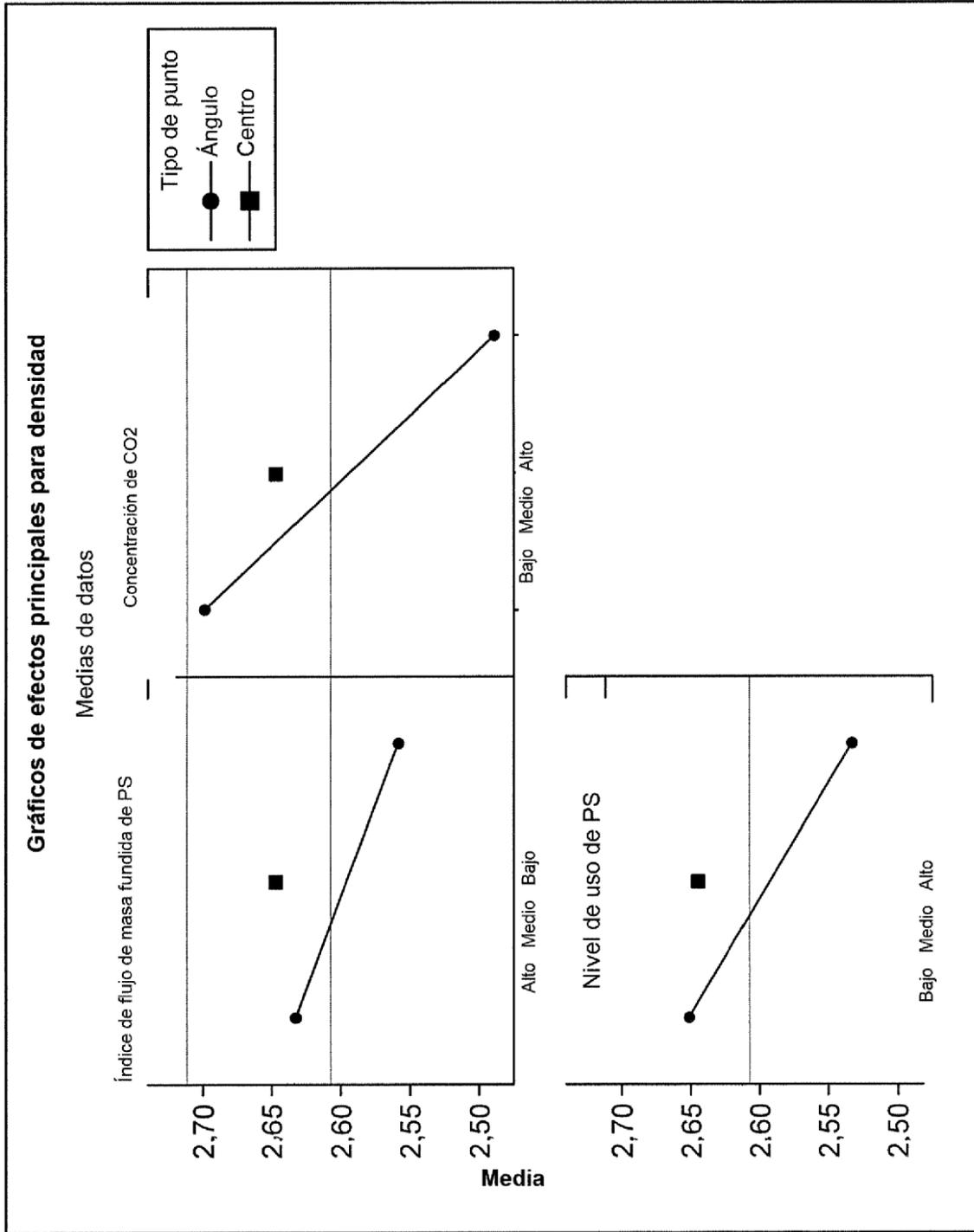
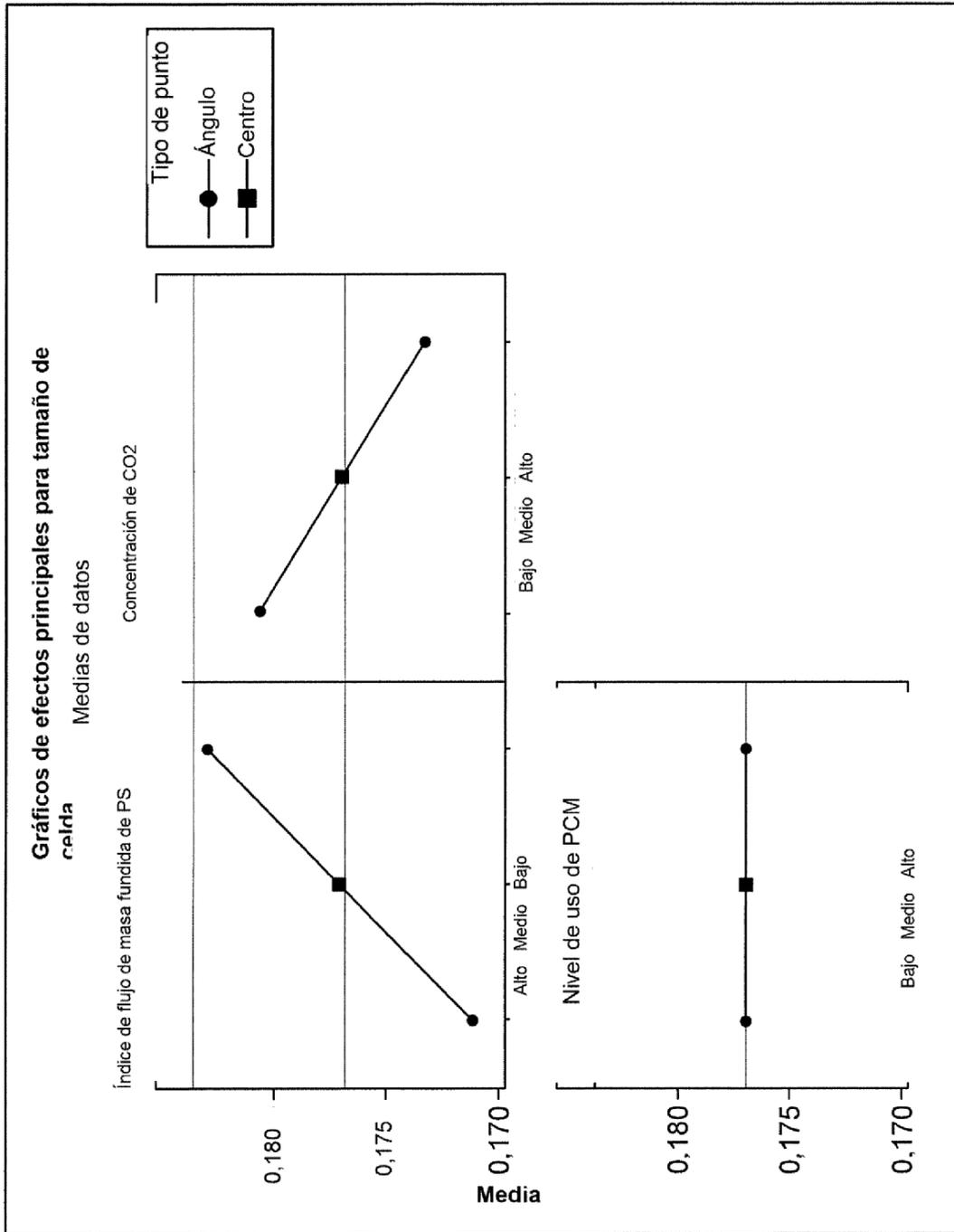


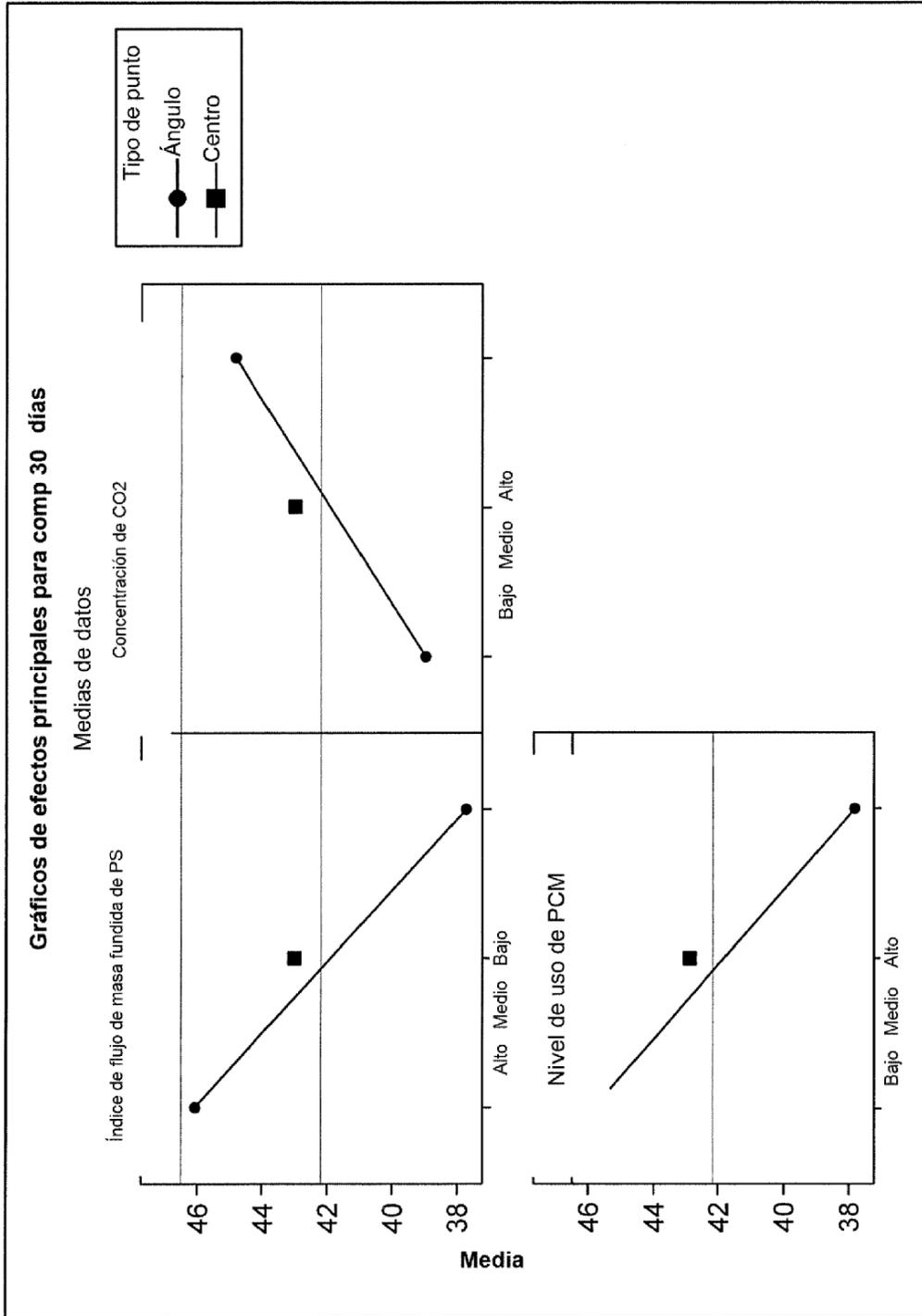
FIG. 2



**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**