

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 004 011**

(51) Int. Cl.:

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2017 PCT/US2017/030587**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017 WO17192550**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2017 E 17723828 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2024 EP 3452538**

(54) Título: **Agente de expansión Z-HFO-1336mzz para la expansión de polímero termoplástico que comprende poliestireno**

(30) Prioridad:

06.05.2016 US 201662332616 P

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

11.03.2025

(73) Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.00%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19801, US**

(72) Inventor/es:

**CREAZZO, JOSEPH ANTHONY y
ROBIN, MARK L.**

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 004 011 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

Agente de expansión Z-HFO-1336mzz para la expansión de polímero termoplástico que comprende poliestireno

5 Antecedentes

Campo de la divulgación

Esta invención se refiere al uso de Z-HFO-1336mzz como agente de expansión para polímero termoplástico que comprende poliestireno.

Descripción de la técnica relacionada

El documento WO 2008/118627 A2 (cedido a Dow Global Technologies) divulga el descubrimiento de agentes de expansión que tienen un ODP cero y un GWP de menos de 50 y solubilidad en polímeros de alquenilo, especialmente poliestireno, que permiten que estos agentes de expansión comprendan más del 50 % en peso del agente de expansión total para producir espuma de calidad. La Tabla 2 divulga HFO-1336mzz ($\text{CF}_3\text{-CH=CH-CF}_3$) que tiene una solubilidad moderada en comparación con los compuestos de la tabla 1. Se divulga además que, si bien los alquenos de la Tabla 2 pueden constituir más del 50 % en peso de la composición del agente de expansión, se necesita un agente de expansión adicional que sea más soluble en el polímero para lograr una espuma de calidad (pág. 15, l. 9-12). La espuma de calidad se describe como la espuma que tiene un tamaño de celda promedio de 0,02 a 5 mm, es de celda cerrada y tiene una densidad de 64 kg/m³ o menos. Los indicios de falta de calidad son tamaño de celda promedio pequeño, densidad superior a 64 kg/m³, alto contenido de celdas abiertas y poros (pág. 2, l. 9-13). La espuma de calidad también está esencialmente libre de poros, que se describen como del tamaño de múltiples diámetros de celda y que pueden romperse en la superficie de la espuma para dar una superficie irregular (p. 2, l. 15-20). Los poros que no se rompen pueden denominarse macrohuecos, y la superficie irregular causada por los poros que se rompen es lo opuesto a una superficie lisa (piel).

El documento EP 2 706 086 A1 describe un método para producir paneles de espuma que comprende producir una masa fundida polimérica de polímero de estireno o mezclas de polímeros de estireno, e introducir una mezcla propulsora hecha del 5-70 % en peso de hidrofluorolefinas y el 95-30 % en peso de copropulsor para formar una masa fundida espumable, y extrudir la masa fundida espumable.

El documento WO 2016/007697 A1 divulga una composición y un método para fabricar espuma de poliestireno extruido (XPS) que incluye dióxido de carbono como principal agente de expansión.

Sumario

La presente invención implica el descubrimiento de condiciones de espumación diferentes de las divulgadas para la práctica de la invención en el documento WO 2008/118627 que permiten que el Z-CF₃-CH=CH-CF₃ (Z-HFO-1336mzz, Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno) sea útil en la espumación de polímero termoplástico que comprende poliestireno, estando el producto espumado de la presente invención libre de indicios de espuma de mala calidad, es decir, que tiene la piel lisa y no tiene macrohuecos y/o poros.

Se describe un proceso y la espuma producida por dicho proceso, que comprende la extrusión de una composición fundida que comprende un polímero termoplástico que comprende poliestireno y un agente de expansión que comprende Z-HFO-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzz) en las condiciones siguientes

- (a) dicha composición fundida se forma por mezcla fundida a una temperatura de al menos 180 °C,
- (b) dicha mezcla fundida se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1500 psi (103 bar),
- (c) dicha extrusión se realiza a una temperatura de al menos 120 °C, y
- (d) dicha extrusión se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1000 psi (69 bar),

siendo dichas condiciones eficaces para producir polímero termoplástico espumado de celda cerrada, piel lisa y baja densidad que comprende poliestireno en ausencia de cualquier agente de coexpansión.

De acuerdo con la invención, el proceso comprende la extrusión de una composición fundida que comprende un polímero termoplástico que comprende poliestireno y un agente de expansión que consiste esencialmente en Z-HFO-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzz) en las condiciones siguientes

- (a) dicha composición fundida se forma por mezcla fundida a una temperatura de al menos 180 °C,
- (b) dicha mezcla fundida se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1500 psi (103 bar),
- (c) dicha extrusión se realiza a una temperatura de al menos 120 °C, y
- (d) dicha extrusión se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1000 psi (69 bar),

siendo dichas condiciones eficaces para producir polímero termoplástico espumado de celda cerrada, piel lisa y baja

densidad que comprende poliestireno en ausencia de cualquier agente de coexpansión.

La piel lisa indica la ausencia de macrohuecos y poros. Los poros son macrohuecos que han reventado la superficie de la piel. Las celdas cerradas son de tamaño uniforme y tienen un tamaño medio de 0,02 a 5 mm, indicando la ausencia de macrohuecos internos. La baja densidad es preferentemente no superior a 48 kg/m³. Estos resultados se obtienen utilizando el Z-HFO-1336mzz como único agente de expansión en la composición fundida.

El polímero termoplástico que comprende el poliestireno es preferentemente de alto peso molecular, tal cual lo indica el hecho de que presenta un índice de fluido (a veces denominado MFR o MFI) no superior a 25 g/10 min, determinado de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D 1238 a 200 °C utilizando un peso de 5 kg sobre el polímero fundido.

La combinación de este elevado peso molecular preferido y la combinación de las condiciones (a)-(d) permiten al Z-HFO-1336mzz por sí mismo como único agente de expansión producir el producto espumado anteriormente descrito incluso cuando la composición fundida está libre de cualquier agente de coexpansión.

En el proceso descrito, un agente de coexpansión puede estar presente en la composición fundida en una cantidad menor en relación con la cantidad de agente de expansión Z-HFO-1336mzz presente en la composición fundida para contribuir ventajosamente a la densidad y/o al tamaño de celda cerrada del producto espumado. Cuando está presente un agente de coexpansión, se siguen las condiciones descritas anteriormente (a)-(d) para que el proceso de extrusión siga siendo uno en el que se obtendría el producto espumado descrito anteriormente, incluso cuando la densidad del producto espumado no sea superior a 48 kg/m³, usando Z-HFO-1336mzz como único agente de expansión. Lo mismo ocurre con el peso molecular preferido del polímero termoplástico que comprende poliestireno. En otras palabras, las condiciones de la operación (a)-(d) cuando está presente el agente de coexpansión son tales que el producto de espuma descrito anteriormente se obtendría incluso si el agente de coexpansión no estuviera presente. Para obtener este producto espumado no es necesaria la presencia de un agente de coexpansión. De acuerdo con esta realización, se aumenta la cantidad de Z-HFO-1336mzz para sustituir la cantidad de agente de coexpansión, de modo que la cantidad total de agente de expansión con la que se obtiene el producto espumado es del 100 % en peso de Z-HFO-1336mzz.

Por lo tanto, se describe un proceso que comprende la extrusión de una composición fundida que comprende polímero termoplástico que comprende poliestireno y agente de expansión que comprende Z-HFO-1336mzz (Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno) y agente de coexpansión, en las condiciones

- (a) dicha composición se forma por mezcla fundida a una temperatura de al menos 180 °C,
- (b) dicha mezcla fundida se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1500 psi (103 bar),
- (c) dicha extrusión se realiza a una temperatura de al menos 120 °C, y
- (d) dicha extrusión se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1000 psi (69 bar), y

obteniéndose como resultado un polímero termoplástico espumado de celdas cerradas, piel lisa y baja densidad que comprende poliestireno, dicho agente de coexpansión que es innecesario para dicho Z-HFO-1336mzz (E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno) obteniéndose dicho polímero termoplástico espumado de celdas cerradas, piel lisa, y baja densidad, preferentemente no superior a 48 kg/cm³, que comprende poliestireno en dichas condiciones. El Z-HFO-1336mzz obtiene este resultado por sí mismo, es decir, en ausencia del agente de coexpansión.

45 Descripción detallada

El polímero termoplástico que se expande de acuerdo con la presente invención comprende poliestireno.

El poliestireno puede ser un homopolímero de estireno o puede contener un monómero copolimerizado distinto del estireno, es decir, un copolímero de poliestireno. El polímero termoplástico también puede ser una mezcla de poliestireno con otro polímero termoplástico. El otro polímero termoplástico también puede ser un copolímero de estireno con un monómero distinto del estireno. Un monómero preferido distinto del estireno es el acrilonitrilo.

Independientemente de si el polímero termoplástico que se espuma sea poliestireno o mezclas de poliestireno con otro polímero termoplástico, el estireno es preferentemente el monómero (unidad) polimerizado dominante en el polímero termoplástico que se espuma. Más preferentemente, las unidades polimerizadas de estireno constituyen al menos el 70 % en moles o al menos el 80 % en moles o al menos el 90 % en moles o al menos el 100 % en moles de las unidades monoméricas polimerizadas que constituyen el polímero termoplástico que se está expandiendo.

Cuando el polímero termoplástico contiene copolímero de estireno, la cantidad de otro monómero copolimerizado con el estireno, es tal que el contenido de estireno del copolímero es al menos el 60 % en moles del copolímero, preferentemente al menos el 70 % en moles, o al menos el 80 % en moles o al menos el 90 % en moles del copolímero, basado en los moles totales (100 %) que constituyen el copolímero. Esto se aplica tanto si el copolímero de estireno es el único polímero que contiene estireno en el polímero termoplástico como si es una mezcla con otro polímero termoplástico, tal como un homopolímero de estireno u otro copolímero de estireno.

Preferentemente, el polímero termoplástico que se expande es enteramente poliestireno, especialmente el homopolímero de estireno. Cuando el polímero termoplástico que se expande es una mezcla de poliestireno y otro polímero termoplástico como se describe anteriormente, el componente de poliestireno de esta mezcla es preferentemente un homopolímero de estireno que constituye al menos el 80 % en peso del peso combinado de poliestireno y otro polímero termoplástico.

El peso molecular del polímero termoplástico que comprende poliestireno que se expande es suficientemente alto para proporcionar la resistencia necesaria para los requisitos de la aplicación de espuma. El requisito de resistencia determina la densidad mínima del producto expandido. El alto peso molecular del polímero termoplástico que comprende poliestireno también contribuye a la resistencia del producto expandido. Un indicador del peso molecular es la velocidad a la que el polímero fundido fluye a través de un orificio definido bajo una carga definida. Cuanto menor sea el flujo, mayor será el peso molecular. La medición del índice de fluidez se determina de acuerdo con el método ASTM D 1238 a 200 °C y usando un peso de 5 kg sobre el polímero fundido. El peso del polímero fundido que fluye a través del orificio en una cantidad de tiempo definida, permite expresar el índice de fluidez en g/10 min. Preferentemente, el índice de fluidez del polímero termoplástico que comprende poliestireno no es superior a 20 g/10 min, más preferentemente no es superior a 15 g/10 min, y mucho más preferentemente, no superior a 10 g/10 min. Sorprendentemente, cuanto mayor sea el peso molecular (menor será el índice de fluidez), mejor será el resultado de la formación de espuma, especialmente con respecto a la posibilidad de obtener productos expandidos de baja densidad, al mismo tiempo que se logra una piel lisa en el producto expandido. Preferentemente, el índice de fluidez mínimo para todos los índices de fluidez desvelado en el presente documento es de al menos 1 g/10 min, de modo que los intervalos del índice de fluidez en el presente documento son de 1 a 25, de 1 a 20, de 1 a 15 y de 1 a 10, siendo todos los valores g/10 min. Estos pesos moleculares se aplican al polímero termoplástico que comprende poliestireno en la composición fundida tanto si el Z-HFO-1336mzz es el único agente de expansión presente en la composición como si también está presente un agente de expansión.

Las referencias al polímero termoplástico que comprende poliestireno también se aplican al propio poliestireno. Así, por ejemplo, la divulgación del polímero termoplástico que comprende poliestireno en el párrafo anterior puede ser reemplazada por el poliestireno de la divulgación.

En el presente documento se describe además un producto de espuma, que comprende: una matriz de polímero que comprende un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, copolímeros de poliestireno y mezclas de poliestireno con otros polímeros termoplásticos, que define una pluralidad de celdas que tienen un tamaño medio de celda desde 0,02 hasta 5 mm, y un agente de expansión que consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzz (Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno), que tiene una densidad de menos de 65 kg/m², en donde el polímero termoplástico tiene un índice de fluidez de menos de 25 g/10 min.

La composición fundida que se expande puede contener aditivos distintos del polímero que se expande y el agente de expansión Z-HFO-1336mzz, tal como agente de coexpansión, un agente de nucleación, retardante de llama, agente estabilizante de la celda, tensioactivo, colorante conservante, antioxidante, agente de refuerzo, carga, agente antiestático, agente de atenuación IR, auxiliar de extrusión, plastificantes, modificador de la viscosidad y otros aditivos conocidos, todo en la cantidad para obtener el efecto deseado. La presente descripción no está limitada a ningún aditivo en particular, excepto en lo que pueda especificarse en cualquier reivindicación adjunta.

Por mencionar algunos de estos aditivos, el agente de coexpansión, es preferentemente uno que tiene un ODP despreciable y un GWP bajo, p. ej. no superior a 150. Si se usa un agente de coexpansión puede seleccionarse del grupo que consiste en HFC-152a, CO₂, DME, HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z), HCFO-1233zd(E), HCFO-1233zd(Z), HCFO-1224yd(E), HCFO-1224yd(Z) y HFO-1234yf.

Si se usara un agente de coexpansión, el Z-HFO-1336mzz constituiría la mayor proporción de la cantidad total de agente de expansión. Así, el Z-HFO-1336mzz constituiría al menos el 60 % en peso del agente de expansión total, preferentemente al menos el 70 % en peso, con el agente de coexpansión presente en cantidades del 40 % en peso y el 30 % en peso, respectivamente. Si se usara un agente de coexpansión, su cantidad mínima será de tan solo un 5 % en peso o un 10 % en peso, de modo que el Z-HFO-1336mzz estará presente en cantidades del 95 % en peso y del 90 % en peso, respectivamente. Basado en los pesos combinados del agente de expansión que suman el 100 % en peso, la composición preferida de agente de expansión cuando está presente el agente de coexpansión es del 90 al 75 % en peso de Z-HFO-1336mzz y del 10 al 25 % en peso de agente de coexpansión.

Los ejemplos preferidos de agentes de nucleación son talco, grafito y silicato de magnesio.

Los ejemplos de retardantes de llama preferidos incluyen tetrabromo-bisfenol A y retardantes de llama poliméricos.

La composición fundida es, en efecto, la composición expandible. La cantidad de agente de expansión en la composición fundida dependerá de la cantidad de aditivos distintos del agente de expansión y de la densidad deseada en el producto expandido. Generalmente, la cantidad de agente de expansión, ya sea Z-HFO-1336mzz como único agente de expansión o el agente de expansión Z-HFO-1336mzz más agente de co-expansión, será del 5 al 25 % en

peso, basado en el peso de la composición fundida.

- El proceso de la presente invención se lleva a cabo utilizando una extrusora para formar la composición fundida y extrudirla para formar el producto expandido. Las etapas (a)-(d) se practican en y usando una extrusora. El polímero termoplástico que comprende poliestireno forma la alimentación a la extrusora. El(los) agente(s) de expansión se introduce(n) preferentemente en la extrusora en una ubicación intermedia a los extremos de alimentación y extrusión de la extrusora, normalmente en la composición fundida que se crea a medida que el tornillo de extrusión hace avanzar las alimentaciones a la extrusora a lo largo de su longitud. Los otros aditivos de la composición fundida se añaden cuando sea conveniente y según lo dicte el estado del aditivo. Por ejemplo, se pueden añadir convenientemente aditivos sólidos al extremo de alimentación de la extrusora, posiblemente como una mezcla con la alimentación de polímero en forma de partículas a la extrusora. La composición fundida dentro de la extrusora se extruye a través de un troquel, lo que permite que la composición expandible se expanda en un producto expandido. El producto expandido, que puede estar en tales formas como una lámina, plancha, varilla o tubo, se enfriá posteriormente.
- La presente invención reside en determinadas condiciones, únicas para el conformado por extrusión de polímeros termoplásticos que incluyen poliestireno, bajo las que funciona la extrusora.
- La región dentro de la extrusora donde la composición se funde para formar la composición fundida, ocurriendo esta fusión por la entrada de calor y el calor desarrollado en el proceso de mezclado que forma la masa fundida, se considera la región de mezcla en estado fundido. La temperatura preferida es de al menos 185 °C, más preferentemente de al menos 190 °C o al menos 200 °C o al menos 210 °C. La temperatura máxima preferida para todas las temperaturas de mezcla de la masa fundida divulgadas en el presente documento es de 230 °C. Las temperaturas de mezcla de la masa fundida que se describen en el presente documento son las temperaturas de la masa fundida en la zona de mezcla en el momento de la mezcla. La presión preferida a la que se realiza la mezcla en estado fundido es de al menos 3000 psi (207 bar), más preferentemente al menos 3500 psi (241 bar), más preferentemente al menos 4000 psi (276 bar). El valor máximo preferido para todas las presiones mínimas desveladas a las que se realiza la mezcla en estado fundido no es superior a 5000 psi (345 bar). Las presiones desveladas en el presente documento son presiones manométricas.
- En la región dentro de la extrusora donde se extruye la composición fundida, la composición fundida se enfriá de manera que la temperatura a la que se realiza la extrusión sea preferentemente de al menos 125 °C, más preferentemente de al menos 130 °C. El valor máximo para todas las temperaturas de extrusión mínimas desveladas en el presente documento es preferentemente no superior a 140 °C. Las temperaturas de extrusión desveladas en el presente documento son la temperatura de la masa fundida en el momento de la extrusión.
- La extrusión se realiza preferentemente con una presión de al menos 1500 psi (103 bar), más preferentemente al menos 1600 psi (110 bar). El valor máximo para las presiones de extrusión mínimas desveladas en el presente documento es preferentemente no superior a 2000 psi (138 bar). La presión de extrusión es la presión dentro del troquel de extrusión.
- Las divulgaciones de múltiples intervalos para el índice de fluidez, la temperatura y la presión anteriores se pueden usar en cualquier combinación en la práctica de la presente invención para obtener la estructura expandida particular deseada. Por ejemplo, se prefieren presiones de mezclado de la masa fundida de 207 a 345 bar (3000 a 5000 psi) para lograr densidades bajas de espuma del producto expandido, y este intervalo de temperatura se puede usar con cualquiera de los intervalos de temperatura de mezclado de la masa fundida y extrusión para formar cualquiera de las densidades del producto de espuma de piel lisa de celdas cerradas divulgado en el presente documento. Lo mismo se aplica al intervalo de presión de extrusión en estado fundido de 1500 a 2000 psi (103 a 138 bar) junto con el intervalo de presión de 3000 a 5000 psi (207 a 345 bar) para la mezcla en estado fundido. Lo más preferentemente, los dos intervalos de presión preferidos, para el mezclado de la masa fundida (207 a 345 bar) y la extrusión (103 a 138 bar) se usan juntos. Los índices de fluidez para el polímero que se está expandiendo de no más de 25, 20, 15 y 10, y de tan solo como al menos 1, estando todos los valores en g/10 min, se pueden usar con cualquiera de estas combinaciones de presión y temperaturas, dependiendo del resultado de producto expandido deseado.
- Las condiciones (a)-(d) se pueden usar en cualquier combinación con cualquiera de los índices de fluidez y composiciones del polímero y composiciones de agentes de expansión divulgadas anteriormente.
- Preferentemente, el polímero termoplástico que comprende poliestireno y el propio poliestireno presentan los siguientes atributos del producto expandido:
- Celdas cerradas: al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 % y lo más preferentemente al menos el 95 %, y que tienen un tamaño medio de celda de 0,02 a 5 mm,
- Densidad no superior a 40 kg/m³ y más preferentemente no superior a 35 kg/m³ o 30 kg/m³, y
- Piel lisa como se ha descrito anteriormente.

La resistencia mínima requerida (a la compresión) del producto expandido dictará que la densidad sea de al menos 16 kg/m³.

- 5 Tal como se utilizan en el presente documento, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden incluir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente a aquellos elementos únicamente, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicho proceso, método, artículo o aparato.
- 10 La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si está en las reivindicaciones, la misma cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos a los enumerados excepto para las impurezas asociadas habitualmente con los mismos. Cuando la expresión "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente al preámbulo, limita solo el elemento expuesto en dicha oración; otros elementos no se excluyen de la reivindicación en su conjunto. La expresión de transición "que consiste esencialmente en" se usa para definir una composición, método que incluye materiales, etapas, características, componentes o elementos, además de los literalmente divulgados, siempre que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos que no afecten materialmente a la una o más características básicas y novedosas de la invención reivindicada, especialmente el modo de acción para lograr el resultado deseado de cualquiera de los procesos de la presente invención. La expresión "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".
- 15
- 20
- 25

Cuando los solicitantes definen una invención, o una de sus partes, con un término abierto, tal como "que comprende", debe entenderse fácilmente que (a menos que se indique lo contrario) debe interpretarse que la descripción también incluye dicha invención utilizando las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

EJEMPLO 1:

Extrusión de espuma de poliestireno con troquel ranurado usando Z-HFO-1336mzz puro como agente de expansión

- 30 Este ejemplo demuestra el uso de Z-HFO-1336mzz como agente de expansión para producir un aislamiento de espuma de poliestireno que presenta celdas cerradas uniformes, piel lisa y baja densidad. Los macrohuecos y los poros no están presentes en el aislamiento de espuma. El poliestireno usado en este ejemplo es un homopolímero de estireno disponible como poliestireno Nova 1600 que tiene un índice de fluidez de 6 g/10 min. Un agente de nucleación (nucleador), concretamente silicato de magnesio, está presente junto con el poliestireno y el agente de expansión en la composición fundida formada dentro de la extrusora.
- 35

Para este ejemplo, se utilizó una extrusora de laboratorio de doble husillo de 30 mm con 8 husillos controlados individualmente, zonas calentadas eléctricamente y barriles refrigerados por agua. La extrusión utilizó un troquel ranurado.

40

Tabla 1 - Parámetros operativos de la extrusora y densidad de la espuma conseguida

Velocidad de la extrusora (rpm)	101
Tasa de extrusión (lb/h)	7 (3,2 kg/h)
Tasa de agente de expansión (lb/h)	1,8 (0,8 kg/h)
Concentración del agente de expansión (% en peso)	20,5
Concentración de nucleador (% en peso)	0,5
Temperatura de mezclado de la masa fundida (°C)	200
Presión de mezclado de la masa fundida (psi)	3000 (207 bar)
Temperatura de extrusión (°C)	131
Presión de extrusión (psi)	1500 (103 bar)
Densidad de la espuma (kg/m ³)	45,3
Intervalo del tamaño de celda (μM)	20 - 140

EJEMPLO 2:

- 45 Extrusión de espuma de poliestireno con troquel redondo usando Z-HFO-1336mzz puro como agente de expansión

Este ejemplo demuestra el uso de Z-HFO-1336mzz como agente de expansión para producir un aislamiento de espuma de poliestireno que presenta celdas cerradas uniformes, piel lisa y baja densidad. Los macrohuecos y los poros no están presentes en el aislamiento de espuma. El poliestireno usado en este ejemplo es un homopolímero de estireno disponible como poliestireno Nova 1600 que tiene un índice de fluidez de 6 g/10 min. Un agente de nucleación (nucleador), concretamente silicato de magnesio, está presente junto con el poliestireno y el agente de expansión en la composición fundida formada dentro de la extrusora.

Para este ejemplo, se utilizó una extrusora de laboratorio de doble husillo de 30 mm con 8 zonas de calefacción eléctrica controladas individualmente y barriles refrigerados por agua. La extrusión utilizó un troquel redondo.

10

Tabla 2 - Parámetros operativos de la extrusora y densidad de la espuma conseguida

Velocidad de la extrusora (rpm)	100
Tasa de extrusión (lb/h)	7 (3,2 kg/h)
Tasa de agente de expansión (lb/h)	1,44 (0,65 kg/h)
Concentración del agente de expansión (% en peso)	17,1
Concentración de nucleador (% en peso)	0,5
Temperatura de mezclado de la masa fundida (°C)	209
Presión de mezclado de la masa fundida (psi)	1400 (96,5 bar)
Temperatura de extrusión (°C)	115
Presión de extrusión (psi)	1245 (85,8 bar)
Densidad de la espuma (kg/m ³)	46,8
Intervalo del tamaño de celda (μM)	50-500

EJEMPLO COMPARATIVO 3:15 **Extrusión de espuma de poliestireno utilizando una mezcla del 77 % en peso de Z-HFO-1336mzz/HFC-152a como agente de expansión**

Este ejemplo demuestra el uso de una mezcla de Z-HFO-1336mzz/HFC-152a que contienen el 77 % en peso de Z-HFO-1336mzz como el agente de expansión para producir aislamiento de espuma de poliestireno que presenta celdas cerradas uniformes, piel lisa y baja densidad. Los macrohuecos y los poros no están presentes en el aislamiento de espuma. El poliestireno usado en este ejemplo es un homopolímero de estireno disponible en Total Petrochemicals como PS 535B que tiene un índice de fluidez de 4 g/10 min. Un agente de nucleación (nucleador), particularmente talco, está presente junto con el poliestireno y el agente de expansión en la composición fundida formada dentro de la extrusora.

25

Para este ejemplo, se utilizó una extrusora de laboratorio de doble husillo de 50 mm con 9 zonas con calefacción eléctrica controladas individualmente. Las primeras cuatro zonas de la extrusora se utilizaron para calentar y reblanecer el polímero. Las secciones restantes del cilindro, desde la ubicación de inyección del agente de expansión hasta el final de la extrusora, se ajustaron a temperaturas más bajas seleccionadas. Se usó un troquel anular con una abertura de 3 mm para extrudir muestras de varillas expandidas.

30 Tabla 3 - Parámetros operativos de la extrusora y densidad de la espuma conseguida

Velocidad de la extrusora (rpm)	40
Caudal de poliestireno (kg/h)	20
Caudal del nucleador (kg/h)	0,07
Proporción de nucleador en la alimentación de sólidos (poliestireno+nucleador) (% en peso)	0,35
Caudal de agente de expansión (kg/h)	1,99
Proporción de agente de expansión en la composición expandible (poliestireno+nucleador+agente de expansión) (% en peso)	9,06
Temperatura de extrusión (°C)	135

(continuación)

Presión de extrusión (psi)	1320 (91,0 bar)
Densidad de la espuma (kg/m ³)	46

REIVINDICACIONES

1. Proceso que comprende la extrusión de una composición fundida que comprende un polímero termoplástico que comprende poliestireno y un agente de expansión que consiste esencialmente en cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzz) en las condiciones siguientes
 - 5 (a) dicha composición fundida se forma por mezcla fundida a una temperatura de al menos 180 °C,
 - (b) dicha mezcla fundida se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1500 psi (103 bar),
 - (c) dicha extrusión se realiza a una temperatura de al menos 120 °C, y
 - 10 (d) dicha extrusión se lleva a cabo bajo una presión de al menos 1000 psi (69 bar),
- siendo dichas condiciones eficaces para producir polímero termoplástico espumado de celda cerrada, piel lisa y baja densidad que comprende poliestireno en ausencia de cualquier agente de coexpansión.
- 15 2. Proceso de la reivindicación 1 en donde dicha baja densidad no es superior a 48 kg/m³.
3. Proceso de la reivindicación 1 en donde dicha temperatura de mezcla de la masa fundida es de al menos 185 °C o en donde dicha presión de mezcla de la masa fundida es de al menos 3000 psi (207 bar).
- 20 4. Proceso de la reivindicación 1 en donde dicha extrusión es a una temperatura de al menos 125 °C o en donde dicha extrusión se realiza a una presión de al menos 1500 psi (103 bar).
5. Proceso de la reivindicación 1 en donde dicho polímero termoplástico que comprende poliestireno tiene un índice de fluidez no superior a 25 g/10 s según se determina de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D 1238 a 25 200 °C utilizando un peso de 5 kg sobre el polímero fundido.
6. Proceso de la reivindicación 1 en donde dicho polímero termoplástico que comprende poliestireno es poliestireno.
- 30 7. Proceso de la reivindicación 1 en donde dicho polímero termoplástico espumado que comprende poliestireno tiene al menos un 80 % de celdas cerradas.
8. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicha composición fundida comprende agente de nucleación, preferentemente en donde dicho agente de nucleación comprende grafito.
- 35 9. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha composición fundida comprende además un retardante de llama, preferentemente en donde dicho retardante de llama comprende un retardante de llama polimérico.