



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 376 290**

⑮ Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2008 PCT/US2008/058594**

⑰ Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2008 WO08121778**

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2008 E 08744553 (2)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **10.07.2019 EP 2129711**

⑮ Título: **Uso de composiciones de agente expansionante a base de hidrofluorolefinas e hidroclorofluorolefinas para el espumado de material termoplástico**

⑩ Prioridad:

29.03.2007 US 908762 P

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

19.03.2020

⑬ Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2
King of Prussia PA 19406, US**

⑭ Inventor/es:

**VAN HORN, BRETT, L.;
ELSHEIKH, MAHER, Y.;
CHEN, BENJAMIN, B. y
BONNET, PHILIPPE**

⑮ Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Uso de composiciones de agente expansionante a base de hidrofluorolefinas e hidroclorofluorolefinas para el espumado de material termoplástico.

Sumario de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de composiciones de agente expansionante que comprenden (1) al menos una hidrofluorolefina (HFO) y (2) al menos una hidroclorofluorolefina (HCFO) en la preparación de composiciones termoplásticas espumables. Las HFOs del componente (1) incluyen, pero no de forma limitativa, 3,3,3-trifluorpropeno (HFO-1243zf), 1,2,3,3,3-pentafluorpropeno (HFO-1225ye), cis- y/o trans- 1,3,3,3-tetrafluorpropeno (HFO-1234ze), y 2,3,3,3-tetrafluorpropeno (HFO 1234yf), y mezclas de los mismos. Las HCFOs del componente (2) son aquellas de acuerdo con la reivindicación 1. Las composiciones de agente expansionante se emplean en la producción de espumas aislantes de baja densidad con un factor k mejorado.

Antecedentes de la invención

Con la preocupación actual sobre el cambio climático global existe una necesidad cada vez mayor de desarrollar tecnologías para sustituir aquellos compuestos que tienen un alto potencial de agotamiento del ozono (ODP) y un alto potencial de calentamiento global (GWP). Aunque los hidrofluorcarburos (HFC), al ser compuestos que no agotan el ozono, han sido identificados como agentes expansionantes alternativos a los clorofluorcarburos (CFCs) e hidroclorofluorcarburos (HCFCs) en la producción de espumas termoplásticas, los mismos tienden todavía a tener un GWP importante.

20 Las hidrofluorolefinas, tales como HFO-1243zf, (cis/trans)-HFO-1234ze, HFO-1234yf, y (E/Z)-HFO-1225ye, han sido identificadas como potenciales agentes expansionantes de bajo GWP para la producción de espumas termoplásticas, incluyendo espumas de poliestireno extruidas para aislamiento térmico.

25 Se ha descubierto que la composición de agente expansionante que comprende al menos una hidrofluorolefina con al menos una hidroclorofluorolefina puede permitir la producción de espuma de células cerradas y de más baja densidad con un buen factor k, con lo que será particularmente útil para espumas de aislamiento térmico. Esta invención también puede permitir la producción de espumas de células cerradas y de baja densidad con un tamaño de las células agrandado y controlado.

30 En WO 2004/037913, WO 2007/002703 y en la publicación de Patente US 2004119047 se describen agentes expansionantes que comprenden alquenos halogenados de una fórmula genérica que incluiría numerosas HFOs y HCFOs, entre otros muchos materiales incluyendo compuestos bromados y yodados. No se describe la combinación específica de HFOs con HCFOs en composiciones de agente expansionante. Se muestran ejemplos específicos para composiciones de agente expansionante para el espumado de poliestireno que comprenden HFOs, concretamente HFO-1234ze y HFO-1234yf, bien solas o bien en combinación con un HFC, y composiciones de agente expansionante para el espumado de PUR que comprenden HCFO-1233zd. No se describen ejemplos de combinaciones de agentes expansionantes que comprendan HFOs y HCFOs.

35 La GB 950.876 describe un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano. Se describe que, como agente expansionante, se puede emplear cualquier hidrocarburo saturado o insaturado, halogenado, adecuado, que tenga un punto de ebullición por debajo de 150 °C, preferentemente por debajo de 50 °C. En una lista de agentes expansionantes adecuados se describen triclorofluoreteno, clorotrifluoreteno y 1,1-dicloro-2,2-difluoreteno junto con 3,3,3-trifluorpropeno. No se describen específicamente hidroclorofluorpropenos ni tampoco otras HCFOs de cadena más larga ni otras HFOs además de 3,3,3-trifluorpropeno. No se describe nada con respecto a agentes expansionantes para el espumado de materiales termoplásticos ni tampoco los beneficios de las HCFOs en el espumado de material termoplástico antes mencionado, así como tampoco los beneficios de combinaciones de agentes expansionantes HCFOs y HFOs.

45 La CA 2016328 describe un procedimiento para preparar espuma de poliisocianato de células cerradas. Se describen agentes expansionantes a base de compuestos orgánicos que incluyen alcanos y alquenos halogenados, en donde el alqueno es propileno y los hidrocarburos halogenados pueden ser clorofluorcarburos. Entre los muchos ejemplos de compuestos indicados se encuentran clorofluoretilenos específicos que contienen un átomo de cloro y de 1 a 3 átomos de flúor junto con pentafluorpropeno, tetrafluorpropeno y difluorpropeno específicos. Los hidroclorofluorpropenos no se describen de manera concreta ni tampoco las HCFOs de cadena más larga. Tampoco se describen agentes expansionantes para el espumado de material termoplástico ni los beneficios de las HCFOs en el espumado de material termoplástico antes mencionado, así como tampoco los beneficios de combinaciones de agentes expansionantes que comprenden HCFOs y HFOs.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de agentes expansionantes con un potencial de agotamiento del ozono despreciable y con un bajo GWP que comprenden (1) al menos una hidrofluorolefina (HFO) y (2) al menos una hidroclorofluorolefina (HCFO). La presente invención describe el uso de una composición de agente expansionante y composiciones de resina espumable para la producción de espumas con menor densidad y con un factor k mejorado que se pueden utilizar como espumas aislantes. En una modalidad preferida de esta invención, la HFO del componente (1) es 3,3,3-trifluorpropeno (HFO-1243zf); (cis y/o trans)-1,3,3,3-tetrafluorpropeno (HFO-1234ze), en particular el isómero trans; 2,3,3,3-tetrafluorpropeno (HFO-1234yf); (cis y/o trans)-1,2,3,3,3-pentafluorpropeno (HFO-1225ye) y mezclas de los mismos. La HCFO del componente (2) es (cis y/o trans)-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (HCFO-1233zd), en particular el isómero trans, 2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (HCFO-1233xf), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno y mezclas de los mismos.

Otra modalidad de esta invención consiste en composiciones de resina espumable que contienen más de aproximadamente 1 parte por 100 partes (pph) y menos de aproximadamente 100 pph de la composición de agente expansionante con respecto a la resina, con preferencia más de aproximadamente 2 pph y menos de aproximadamente 40 pph, más preferentemente más de aproximadamente 3 pph y menos de 25 pph, e incluso más preferentemente más de aproximadamente 4 pph y menos de aproximadamente 15 pph de la composición de agente expansionante con respecto a la resina.

El procedimiento para preparar un producto termoplástico espumado es como sigue: preparar una composición polimérica espumable mezclando entre sí componentes que comprenden composición polimérica espumable en cualquier orden. Habitualmente, preparar una composición polimérica espumable plastificando una resina polimérica y mezclando entonces los componentes de una composición de agente expansionante a una presión inicial. Un procedimiento común para plastificar una resina polimérica es la plastificación térmica, la cual implica calentar una resina polimérica lo suficiente para reblanecerla para su mezcla en una composición de agente expansionante. En general, la plastificación térmica implica calentar una resina polimérica termoplástica cerca o por encima de su temperatura de transición vítrea (Tg) o temperatura de fusión (Tm) para polímeros cristalinos.

Las composiciones poliméricas espumables pueden contener otros aditivos tales como agentes nucleantes, agentes controladores de las células, colorantes, pigmentos, cargas, antioxidantes, auxiliares de extrusión, agentes estabilizantes, agentes antiestáticos, ignífugos, agentes atenuantes de IR y aditivos para aislamiento térmico. Los agentes nucleantes incluyen, entre otros, materiales tales como talco, carbonato cálcico, benzoato sódico, y agentes expansionantes químicos tales como azodicarbonamida o bicarbonato sódico y ácido cítrico. Los agentes atenuantes de IR y los aditivos para aislamiento térmico pueden incluir negro de humo, grafito, dióxido de silicio, escamas o polvo de metal, entre otros. Los ignífugos pueden incluir, entre otros, materiales bromados tales como hexabromociclohexano y bifeniléter polibromado.

Los procedimientos de preparación de la espuma de la presente invención incluyen procedimientos discontinuos, semi-discontinuos y continuos. Los procedimientos discontinuos implican la preparación de al menos una porción de la composición polimérica espumable en un estado almacenable y luego utilizar dicha porción de composición polimérica espumable en un tiempo posterior en el tiempo para preparar una espuma.

Un procedimiento semi-discontinuo implica preparar al menos una porción de una composición polimérica espumable y expansionar intermitentemente dicha composición polimérica espumable para formar una espuma todo ello en un único procedimiento. Por ejemplo, la Patente US No. 4.323.528 describe un procedimiento para preparar espumas de poliolefinas por vía de un procedimiento acumulativo de extrusión. El procedimiento comprende: 1) mezclar un material termoplástico y una composición de agente expansionante para formar una composición polimérica espumable; 2) extruir la composición polimérica espumable al interior de una zona de retención mantenida a una temperatura y una presión que no permitan el espumado de la composición polimérica espumable; la zona de retención tiene una boquilla que define un orificio que desemboca al interior de una zona de presión más baja en la cual espuma la composición polimérica espumable y una puerta abrible que cierra el orificio de la boquilla, 3) abrir periódicamente la puerta con aplicación simultánea de presión mecánica por medio de un émbolo móvil sobre la composición polimérica espumable para expulsarla de la zona de retención a través del orificio de la boquilla al interior de la zona de presión más baja; y 4) permitir que la composición polimérica espumable expulsada se expanda para formar la espuma.

Un procedimiento continuo implica formar una composición polimérica espumable y luego expansionar la composición polimérica espumable de una manera ininterrumpida. Por ejemplo, preparar una composición polimérica espumable en una extrusionadora calentando una resina polimérica para formar una resina fundida, mezclar en la resina fundida una composición de agente expansionante a una presión inicial para formar una composición polimérica espumable, y luego extruir dicha composición polimérica espumable a través de una boquilla al interior de una zona a una presión de espumado y dejar que la composición polimérica espumable se expanda para formar una espuma. Convenientemente, para optimizar las propiedades de la espuma, se enfriar la composición polimérica espumable después de la adición del agente expansionante y antes de la extrusión a través de la boquilla. Enfriar la composición polimérica espumable, por ejemplo, por medio de intercambiadores de calor.

Las espumas de la presente invención pueden tener cualquier forma imaginable incluyendo láminas, planchas, varillas, tubos, perlas o cualquier combinación de las anteriores. Incluidas en la presente invención se encuentran las espumas laminadas que comprenden múltiples elementos de espuma longitudinales distinguibles que están unidos entre sí.

5 **Ejemplos**

EJEMPLOS 1-8: Solubilidad y difusividad de gases en poliestireno

La solubilidad y difusividad de gases en resina de poliestireno se midieron empleando cromatografía de gases inversa en columna capilar (cc-IGC) tal como se describe en: Hadj Romdhane, Ilyess (1994) "Polymer-Solvent Diffusion and Equilibrium Parameters by Inverse Gas-Liquid Chromatography" PhD Dissertation, Dept. of Chem.

10 Eng., Penn State University and Hong SU, Albouy A, Duda JL (1999) "Measurement and Prediction of Blowing Agent Solubility in Polystyrene at Supercritical Conditions" *Cell Polym* 18(5):301-313.

Se preparó una columna capilar GC de 15 m de longitud y 0,53 mm de diámetro con un revestimiento interno de película de poliestireno de 3 micrómetros de grosor. La columna se instaló en un Cromatógrafo de Gases Hewlet Packard 5890 Serie II con detector ionizador a la llama. Los perfiles de elución de los gases que están siendo ensayados fueron analizados de acuerdo con el método descrito en la referencia, empleando metano como el gas de referencia. Los resultados proporcionan el coeficiente de difusión de gas a través del polímero, D_p , y la solubilidad del gas en el polímero en términos del coeficiente de repartición, K , que es la relación de la concentración del gas en la fase de polímero a la concentración en la fase vapor. Como tal, cuanto mayor sea el valor de K para un gas particular en la resina mayor será su solubilidad en dicha resina.

15 20 La tabla 1 muestra los valores de coeficiente de repartición y de difusividad para diversos gases en poliestireno a 140 °C. Los ejemplos comparativos 1 y 2 muestran la solubilidad y difusividad de dos agentes expansionantes bien estudiados en poliestireno: HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoretíleno) y HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoretano). Los ejemplos comparativos 3-6 muestran la solubilidad y difusividad de HFOs seleccionadas en poliestireno: HFO-1243zf (3,3,3-trifluoropropeno), HFO-1234ze(1,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno), HFO-25 1225ye(1,2,3,3,3-pentafluoropropeno). Los ejemplos 7 y 8 muestran la solubilidad y difusividad de trans HCFO-1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno).

30 Una buena solubilidad y una favorable difusividad de las HFOs en poliestireno indican que las mismas deberán ser agentes co-expansionantes eficaces y/o auxiliares de procesado también eficaces para la producción de espumas termoplásticas empleando HFOs como agentes expansionantes. La solubilidad de las HFOs en poliestireno es suficiente para proporcionar una plastificación útil de la resina termoplástica para favorecer el espumado. Como puede verse, la HCFO-1233xf tiene una solubilidad en poliestireno comparable a la de HCFC-142b.

TABLA 1: Coeficiente de repartición y difusividad de gases en poliestireno a 140 °C por cromatografía de gases inversa

Ejemplo	Gas	Pe (°C)	Mw (g/mol)	K	D (cm ² /s)
1	HCFC-142b	-9,8	100,49	1,249	2,61E-08
2	HFC-134a	-26,1	102,02	0,397	3,40 E-08
3	HFO-1243zf	-22	96,5	0,544	2,95 E-08
4	HFO-1234ze	-16	114,04	0,423	3,09 E-08
5	HFO-1225ye	-18	132,03	0,312	2,44 E-08
6	HFO-1234yf	-28,5	114,4	0,275	>2 E-08
7	HCFO-1233zd	20,5	130,5	2,326	1,72 E-08
8	HCFO-1233xf	15	130,5	1,475	1,67 E-08

EJEMPLOS 9-18

Se produjo espuma de poliestireno extruida empleando una extrusionadora de doble husillo contra-rotativos con un diámetro interno del cilindro de 27 mm y una longitud del cilindro de 40 diámetros. El diseño del husillo fue el adecuado para aplicaciones de espumado. La presión en el cilindro de la extrusionadora se controló con la bomba

5 de engranajes y se estableció en un valor suficientemente alto de manera que el agente expansionante se disolviera en la extrusionadora. La boquilla de la extrusionadora para los ejemplos 10-18 fue una boquilla de ranura de labio ajustable con un ancho de separación de 6,35 mm. Para el ejemplo 1, la boquilla era una boquilla de cordón de 2 mm de diámetro con una longitud de vano de 1 mm. Para los experimentos de extrusión se emplearon dos calidades de poliestireno de uso general y se alimentaron a la extrusionadora a velocidades de 2,27 o bien 4,54 kg/h (5 o 10 lb/h). Los agentes expansionantes se bombaron a la masa fundida de resina de poliestireno a una velocidad

10 controlada empleando bombas de alimentación a elevada presión. En la extrusionadora, el agente expansionante se mezcla y se disuelve en la masa fundida de resina para producir una composición de resina expansionable. La composición de resina expansionable se enfrió a una temperatura de espumado adecuada y luego se extruye por la boquilla en donde la caída de presión inicia el espumado. Se utilizó talco como agente nucleante y se mezcló

15 previamente con poliestireno para preparar una mezcla madre de 50 % en peso de talco en poliestireno. Se mezcló granza de esta mezcla madre con pellets de poliestireno para conseguir 0,5 % en peso de talco en cada uno de los experimentos.

Se midieron la densidad, el contenido en células abiertas y el tamaño de las células en muestras de espuma recogidas durante cada experimento. La densidad se midió de acuerdo con ASTM D792, el contenido en células abiertas se midió empleando pignometría de gases de acuerdo con ASTM D285-C, y el tamaño de las células se midió promediando los diámetros de las células a partir de micrografías de microscopio de barrido electrónico (SEM) de superficies de fractura de muestras de espuma. Las imágenes de SEM también se emplean para observar la estructura de las células y verificar cualitativamente el contenido en células abiertas.

20 La tabla 2 muestra datos para los ejemplos 9 a 14, incluyendo la carga de cada agente expansionante en la formulación, la velocidad de alimentación de resina, el índice de flujo en estado fundido de la resina, la temperatura de fusión de la resina expansionable y la densidad, tamaño de células y contenido en células abiertas del producto espumado resultante.

25 El ejemplo comparativo 9 es un ejemplo típico para el espumado de poliestireno con HFC-134a, en donde la pobre solubilidad y las dificultades en el procesado tienden a conducir a una espuma de mayor densidad con un tamaño más pequeño y con más células abiertas.

30 Los ejemplos comparativos 10 a 12 muestran los resultados para el espumado con 3,3,3-trifluorpropeno (HFO-1243zf; TFP). A una carga de 8,5 % en peso de TFP, la espuma resultante tenía un tamaño de células más pequeño y una densidad comparativa en los ejemplos 10 y 11.

35 En los ejemplos 13 y 14, las composiciones de agente expansionante de TFP (HFO-1243zf) y HCFO-1233-zd permitieron la producción de una espuma de más baja densidad que la conseguida con TFP por sí solo, junto con un aumento beneficioso del tamaño de las células, en donde fue posible producir un producto de espuma de células cerradas con tamaños de células mayores de 0,2 mm a densidades menores de 53 kg/m³. Estas espumas serían útiles como espumas para aislamiento térmico con un factor k mejorado. La HCFO-1233zd fue predominantemente el isómero trans.

40 Los ejemplos comparativos 15 y 16 se produjeron empleando HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoretano) como el único agente expansionante. A una carga de 5,7 % en peso de 1234yf, como se muestra en el ejemplo comparativo 16, el producto espumado tenía un tamaño de células muy pequeño, macrovacíos, ampollas, un alto contenido en células abiertas y periodos frecuentes de ruidos secos en la boquilla causados por la presencia de agente expansionante no disuelto. El incremento del contenido en 1234yf empeoró estos problemas. Para los ejemplos 17 y 18, las

45 composiciones de agente expansionante a base de HFO-1234yf y HCFO-1233zd permitieron la producción de una espuma de densidad más baja que la producida empleando únicamente HFO-1234yf. Las muestras espumadas de los ejemplos 17 y 18 fueron de buena calidad, con menos defectos y producidas sin la existencia de ruidos secos en la boquilla.

Tabla 2

Ejemplo	Carga de agente expansionante				Resina de poliestireno			Propiedades de la espuma		
	134a (%) en peso)	TF P (%) en peso)	1234yf (%) en peso)	1233zd (%) en peso)	Alimentación (kg/h)	MFI (g/10 min)	T _{men} (°C)	Densidad (kg/m ³)	Tamaño de células (mm)	OCC (%)
9	6,4	-	-	-	2,27	4,0	111	60,9	0,06	23
10	-	6,6	-	-	2,27	11,0	114	57,6	0,11	< 5
11	-	7,2	-	-	2,27	11,0	115	56,5	0,11	< 5
12	-	8,5	-	-	4,54	4,0	117	58,0	0,05	< 5
13	-	4,1	-	6,6	4,54	11,0	113	44,3	0,29	< 5
14	-	6,5	-	3,4	4,54	11,0	113	52,5	0,35	< 5
15	-	-	4,4	-	4,54	11,0	117	90,9	0,15	5
16	-	-	5,7	-	4,54	11,0	115	71,6	0,06	31,4
17	-	-	4,2	4,3	4,54	11,0	114	55,2	0,12	< 5
18	-	-	4,8	5,0	4,54	11,0	113	53,5	0,08	< 5

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición de agente expansionante para el espumado de material termoplástico, en donde la composición comprende (1) al menos una hidrofluorolefina y (2) de 2 % en peso a 90 % en peso de hidroclorofluorolefinas seleccionadas entre 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno, 1,1-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno o mezclas de las mismas.
- 5 2. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 5 % en peso a 80 % en peso de hidroclorofluorolefinas.
3. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 10 % en peso a 70 % en peso de hidroclorofluorolefinas.
- 10 4. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 20 % en peso a 65 % en peso de hidroclorofluorolefinas.
- 5 5. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 30 % en peso a 60 % en peso de hidroclorofluorolefinas.
- 15 6. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición comprende además un hidrofluorcarburo, alcano, dióxido de carbono, formato de metilo, gas inerte, gas atmosférico, alcohol, éter, éter fluorado, éter fluorado insaturado, cetona, fluor cetona, agua y mezclas de los anteriores.
7. El uso según la reivindicación 1, en donde dicha hidrofluorolefina se elige entre alquenos fluorados C₃ a C₅ o mezclas de los mismos.
- 20 8. El uso según la reivindicación 7, en donde dicho alqueno fluorado C₃ a C₅ se elige entre trifluorpropeno, tetrafluorpropeno, pentafluorpropeno o mezclas de los mismos.
9. El uso según la reivindicación 8, en donde dicho trifluorpropeno es 3,3,3-trifluorpropeno.
10. El uso según la reivindicación 8, en donde dicho tetrafluorpropeno se elige entre cis-1,3,3,3-tetrafluorpropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluorpropeno, 2,3,3,3-tetrafluorpropeno o mezclas de los mismos.
- 25 11. El uso según la reivindicación 8, en donde el pentafluorpropeno es E-1,2,3,3,3-pentafluorpropeno, Z-1,2,3,3,3-pentafluorpropeno y mezclas de los mismos.
12. El uso según la reivindicación 1, en donde dicho 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno comprende más de 75 % del isómero trans.
- 30 13. El uso según la reivindicación 6, en donde dicho hidrofluorcarburo se elige entre HFC-32, HFC-161, HFC-152, HFC-152a, HFC-143, HFC-143a, HFC-134, HFC-134a, HFC-125, HFC-245fa, HFC-365mfc, HFC-227ea o mezclas de los mismos.
14. El uso según la reivindicación 13, en donde dicho hidrofluorcarburo se elige entre HFC-134a, HFC-152a, HFC-32, HFC-143a, HFC-245fa o mezclas de los mismos.
15. El uso según la reivindicación 6, en donde dicho alcano se elige entre propano, butano, pentano o hexano.
- 35 16. El uso según la reivindicación 15, en donde dicho pentano se elige entre n-pentano, ciclopentano, isopentano o mezclas de los mismos.
17. El uso según la reivindicación 6, en donde dicho alcohol se elige entre etanol, isopropanol, butanol, etilhexanol, metanol o mezclas de los mismos.
18. El uso según la reivindicación 6, en donde dicho éter se elige entre dimetiléter, dietiléter, metiletiléter o mezclas de los mismos.
- 40 19. El uso según la reivindicación 6, en donde dicha cetona se elige entre acetona, metiletilcetona o mezclas de las mismas.
20. El uso según la reivindicación 1, en donde dicho termoplástico se elige entre poliestireno, polietileno, polipropileno o mezclas de los mismos.

21. Una composición de resina espumable que comprende una resina termoplástica y una composición de agente expansionante que comprende (1) al menos una hidrofluorolefina y (2) de 2 % en peso a 90 % en peso de hidroclorofluorolefinas seleccionadas entre 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno, 1,1-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno o mezclas de las mismas.
- 5 22. Una composición de resina espumable según la reivindicación 21, en donde dicha resina termoplástica se elige entre poliestireno, polietileno, polipropileno o mezclas de los mismos.
23. Una composición de resina espumable según la reivindicación 21, que comprende menos de 100 pph de dicho agente expansionante con respecto a dicha resina termoplástica.
- 10 24. Una composición de resina espumable según la reivindicación 21, que comprende de 1 pph a 100 pph de dicho agente expansionante con respecto a dicha resina termoplástica.
25. Una composición de resina espumable según la reivindicación 21, que comprende de 2 pph a 40 pph de dicho agente expansionante con respecto a dicha resina termoplástica.
26. Una composición de resina espumable según la reivindicación 21, que comprende de 3 pph a 25 pph de dicho agente expansionante con respecto a dicha resina termoplástica.
- 15 27. Una composición de resina espumable según la reivindicación 21, que comprende de 4 pph a 15 pph de dicho agente expansionante con respecto a dicha resina termoplástica.
28. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición comprende además colorantes, pigmentos, agentes controladores de las células, cargas, antioxidantes, auxiliares de la extrusión, agentes estabilizantes, agentes antiestáticos, ignífugos, agentes atenuantes de IR, aditivos para el aislamiento térmico, plastificantes, modificadores de la viscosidad, modificadores del impacto, resinas de barrera de gases, negro de humo, surfactantes y mezclas de los anteriores.
- 20 29. Un producto espumado producido empleando una composición de agente expansionante que comprende (1) al menos una hidrofluorolefina y (2) de 2 % en peso a 90 % en peso de hidroclorofluorolefinas seleccionadas entre 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno, 1,1-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluorpropeno o mezclas de las mismas.
- 25