



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 986 394**

⑮ Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2017** PCT/US2017/031052

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017** WO17192846

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2017** E 17724678 (2)

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** EP 3452537

④ Título: **Expansión de polímero de estireno**

⑩ Prioridad:

06.05.2016 US 201662332605 P

④ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.11.2024

⑦ Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

⑦ Inventor/es:

WYSONG, ERNEST, BYRON;
CREAZZO, JOSEPH, ANTHONY;
HITCHENS, BRUCE, P y
KONTOMARIS, KONSTANTINOS

⑦ Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 986 394 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

Expansión de polímero de estireno

5 **Información de antecedentes**

Campo de la divulgación

10 Esta invención se refiere a la expansión de polímero de estireno, en donde el agente de expansión comprende HFO-Z-1336mzz.

Descripción de la técnica relacionada

15 El documento WO 2008/1118627 divulga el deseo de que los agentes de expansión de hidrofluorocarbono tengan un ODP (potencial de agotamiento de oxígeno) y un GWP (potencial de calentamiento global) bajos. Esta publicación divulga una serie de dichos agentes de expansión que tienen un ODP de cero y un GWP inferior a 50 y que tienen solubilidad en polímeros aromáticos de alquenilo, especialmente poliestireno. El HFO-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno es uno de los agentes de expansión divulgados que exhibe estas características de ODP y GWP. Se sabe que el HFO-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno existe en dos formas isoméricas, el isómero Z (cis) y el isómero E (trans).

20 El documento WO 2007/084665 divulga un compatibilizador de un copolímero de bloques que tiene un primer bloque que es funcionalmente compatible con la resina termoplástica que se está expandiendo y un segundo bloque que es funcionalmente compatible con el agente de expansión. En el segundo párrafo completo de la página 5 de esta publicación, estos aspectos de compatibilidad se explican en términos del poliestireno que es la resina que se va a expandir, es decir, el copolímero de bloques que contiene poliestireno por su compatibilidad con la resina y el polí(acrilato de butilo) por su compatibilidad con el agente de expansión HFC-134a. La compatibilidad con el agente de expansión HFC-134a se explica además en términos de los polímeros de acrilato que son solubles en HFC-134a.

25 30 El documento WO 2015/197152 A1 describe una espuma polimérica que comprende (i) una resina polimérica al menos esencialmente amorfá y (ii) un agente de nucleación.

35 El documento EP 2706086 A1 divulga un método para producir paneles de espuma que comprende producir una masa fundida de polímero de estireno o mezclas de polímeros de estireno e introducir de 1 a 12 partes en peso de una mezcla propulsora compuesta por un 5-70 % en peso de hidrofluorolefinas y un 95-30 % en peso de copropulsor por 100 partes en peso de masa fundida de polímero para formar una masa fundida expandible.

Sumario

40 Como parte de la presente invención, se ha descubierto que tanto el Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como el E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno son muy insolubles en poliestireno fundido. También se ha descubierto que el copolímero de bloques aumenta la solubilidad de estos isómeros Z y E en poliestireno fundido, aunque estos isómeros sean altamente insolubles en el copolímero de bloques.

45 45 La insolubilidad de los isómeros Z y E por sí mismos en el poliestireno fundido puede expresarse como la absorción del isómero en el poliestireno fundido. Cualquier absorción del isómero por el poliestireno fundido se mide como una ganancia de peso del poliestireno. Sólo una cantidad muy pequeña del isómero es absorbida por el poliestireno fundido como lo indica su ganancia de peso, que no es superior al 8 % en peso basado en el peso original del poliestireno solo y mucho menos como se describe a continuación.

50 55 Estos descubrimientos se materializan en la presente invención, que puede describirse en una realización como un proceso para expandir un polímero termoplástico que comprende poliestireno, comprendiendo dicho proceso la formación de una composición fundida expandible que comprende dicho polímero termoplástico, un copolímero de bloques, y un agente de expansión que comprende al menos uno de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, y la expansión de dicha composición expandible para obtener como resultado de ello un polímero termoplástico expandido, en donde la cantidad de dicho copolímero de bloques presente en dicha composición es del 5 al 15 % en peso, basado en el peso de dicha composición expandible.

60 65 La composición fundida expandible se encuentra preferentemente en una extrusora y la expansión de la composición fundida expandible es el resultado de extruir dicha composición. Por lo tanto, el proceso de la presente invención también puede describirse mediante la realización preferente en donde el proceso comprende extruir la composición fundida expandible que comprende un polímero termoplástico fundido que comprende poliestireno, un copolímero de bloques, y un agente de expansión que comprende al menos uno de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno para obtener como resultado de ello un polímero termoplástico expandido, en donde la cantidad de dicho copolímero de bloques presente en dicha composición es del 5 al 15 % en peso, basado en el peso de dicha composición expandible.

En ambas realizaciones, los aspectos preferentes son los siguientes:

El copolímero de bloques no es polar. Por no polar se entiende que la polaridad del copolímero de bloques no es superior a 1,0 D (Debye). Esto contrasta con el copolímero de bloques que contiene polí(acrilato de butilo) del documento WO 2007/084665, que es polar. Por polar se entiende que la polaridad del copolímero de bloques es de

5 al menos 2,0 D. El agente de expansión HFC-134a también es polar, ya que exhibe una polaridad superior a 2,0 D. Por el contrario, por ejemplo, el E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno es no polar, ya que exhibe una polaridad inferior a 1,0 D.

10 La insolubilidad de los isómeros Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno en el polímero termoplástico fundido es tal que la absorción (ganancia de peso) de estos isómeros en el polímero termoplástico fundido por sí mismo no es superior al 6,0 % en peso para el isómero Z y no superior al 3 % en peso para el isómero E, basados en el peso de la composición expandible.

15 El copolímero de bloques es insoluble en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y en E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno. Los isómeros Z y E son muy insolubles en el copolímero de bloques como se describe a continuación en el presente documento.

20 El polímero termoplástico comprende unidades polimerizadas, de las cuales al menos el 60 % en moles se derivan de la polimerización de estireno.

25 Estos aspectos preferentes se pueden utilizar individualmente o en cualquier combinación en la práctica de la presente invención.

Descripción detallada

25 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. 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 preferente distinto del estireno es el acrilonitrilo. Preferentemente, cualquier copolímero presente en el polímero termoplástico que comprende poliestireno es un copolímero aleatorio o alternado, no un copolímero de bloques.

30 Independientemente de si el polímero termoplástico que se expande es poliestireno o mezclas de poliestireno con otro polímero termoplástico, el estireno es preferentemente el monómero (unidad) polimerizado dominante en el polímero termoplástico que se expande. 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.

35 40 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.

45 Preferentemente, el polímero termoplástico que se expande es enteramente homopolímero de poliestireno. 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.

50 55 El peso molecular del polímero termoplástico que se expande es suficientemente alto como para proporcionar la resistencia necesaria para los requisitos de la aplicación de espuma. Preferentemente, el módulo de Young de este polímero termoplástico es de al menos 15 MPa o este polímero exhibe un índice de fluidez de 1 a 50 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1238 a 200 °C y usando un peso de 5 kg sobre el polímero fundido.

60 65 El copolímero de bloques utilizado en la presente invención comprende una cadena de polímero formada a partir de dos o más segmentos de diferentes homopolímeros en la cadena de polímero. Los diferentes homopolímeros pueden ser dos homopolímeros diferentes (dibloque), tres homopolímeros diferentes (tribloque) o más de tres segmentos de homopolímeros diferentes (multibloque). Preferentemente uno de los segmentos de homopolímero es poliestireno. Preferentemente, los otros segmentos de homopolímero son al menos uno de butadieno, butileno, acrilonitrilo, etileno e isopreno. Para exhibir la característica de ser no polar, el copolímero de bloques preferentemente carece de segmentos de polí(acrilato de butilo).

65 En una realización, la cantidad de copolímero de bloques presente en la composición es del 6 al 14 % en peso. En otra realización, la cantidad de copolímero de bloques en la composición es del 7 a 14 % en peso. En otra realización

más, la cantidad de copolímero de bloques en las composiciones es del 7 al 13 % en peso. A medida que la cantidad de copolímero de bloques aumenta desde el 13 % en peso, las propiedades de la composición espumada comienzan a resentirse, que es la razón para no superar el 15 % en peso de copolímero de bloques en la composición expandible. Estas cantidades de copolímero de bloques se basan en el peso total de la composición expandible.

5 El agente de expansión que comprende al menos uno de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno también puede contener ingredientes adicionales, tales como un agente de nucleación de células de espuma, tal como talco, y/o un agente de coexpansión, que se utilizan a menudo en agentes de expansión para expandir poliestireno. Cuando está presente el agente de coexpansión, el contenido de isómero Z y/o isómero E en el agente de expansión es preferentemente de al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos el 60 % en peso o al menos el 70 % en peso, o el 80 % en peso o al menos el 90 % en peso o al menos el 100 % en peso del peso total del agente de expansión. Es preferente el uso del agente de coexpansión junto con el agente de expansión de isómero E debido a la baja solubilidad del isómero E en poliestireno fundido. El agente de coexpansión debe tener mayor solubilidad en el poliestireno fundido. Ejemplos de agentes de coexpansión incluyen dimetil éter y dicloroetileno.

10 15 La cantidad del isómero Z, el isómero E, o la combinación de los isómeros Z y E en la composición expandible, dependerá de la densidad deseada al formar la espuma. Preferentemente, la cantidad es eficaz para obtener una densidad de espuma de al menos 30 kg/m³. Generalmente la cantidad de agente de expansión, que es preferentemente el isómero Z, el isómero E, o la combinación de estos, será del 10 al 25 % en peso basado en el peso 20 de la composición expandible.

25 El proceso de la presente invención preferentemente se lleva a cabo utilizando una extrusora para formar la composición fundida expandible y extruirla para formar el producto expandido. El polímero termoplástico que comprende poliestireno forma la alimentación a la extrusora. El agente o agentes de expansión preferentemente se alimentan a la extrusora en una ubicación intermedia entre los extremos de alimentación y extrusión de la extrusora, normalmente a la composición fundida expandible 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 30 en forma de partículas a la extrusora. La composición fundida dentro de la extrusora se extruye a través de una boquilla, lo que permite que la composición expandible se expanda para dar un producto expandido. El producto expandido, que puede estar en formas tales como una lámina, plancha, varilla o tubo, se enfriá posteriormente.

35 Tal como se usa en el presente documento, los términos y expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, tienen por objeto cubrir 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.

40 45 50 La expresión de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado. Si está en las reivindicaciones, tal expresión cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos a los enumerados excepto para las impurezas asociadas habitualmente a los mismos. Cuando la expresión "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de seguir inmediatamente al preámbulo, esta limita solo el elemento expuesto en dicha cláusula; 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 divulgados literalmente siempre que estos materiales, etapas, características, componentes o elementos adicionales incluidos no afecten materialmente a la característica o 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".

55 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".

Ejemplos

60 La solubilidad del Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-1336mzz) y el E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (E-1336mzz) en poliestireno fundido se determina mediante el siguiente procedimiento: se cargan 78 gramos de poliestireno en un reactor Parr® de acero inoxidable de 125 cm³. Se pesa el reactor, montado en una tubería de entrada/salida y sumergido en un baño de aceite. Se utiliza un generador de presión HIP (fabricado por High Pressure Equipment Company) para cargar una cantidad en exceso de agente de expansión en el reactor después de haberlo evacuado. El baño de aceite se calienta hasta la temperatura final (179 °C), temperatura a la que el poliestireno comienza a fundirse, en aproximadamente 90 minutos, y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos. Se registra la presión final, esta presión es análoga a la presión que se encuentra en una extrusora cuando se utiliza en el proceso de expansión. El reactor Parr® se retira del baño de aceite y se enfriá hasta temperatura ambiente. El reactor (con

poliestireno resolidificado en su interior) se pesa después de ventilar (isómero E) / drenar (isómero Z) el exceso de agente de expansión (no disuelto en el poliestireno). La ganancia de peso se registra como la solubilidad de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Solubilidad (\% en peso)} = (\text{ganancia de peso} \div 78) \times 100$$

La solubilidad de la combinación de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y/o E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno en poliestireno fundido más el copolímero de bloques se determina mediante el mismo procedimiento, excepto por que está presente el copolímero de bloques.

La solubilidad de la combinación de E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y agente de coexpansión se determina mediante el mismo procedimiento excepto por que el agente de coexpansión está presente en el reactor.

15 La baja ganancia de peso es indicativa de la insolubilidad del isómero en el poliestireno fundido. Las ganancias de peso (% en peso) del poliestireno fundido comunicadas en el presente documento se basan en el peso original del poliestireno.

20 La solubilidad del isómero Z o E en el copolímero de bloques se determina midiendo la absorción (ganancia de peso) del isómero por el copolímero de bloques. El procedimiento para esta medición es el siguiente: se añaden 10,00 gramos del copolímero de bloques a una botella de vidrio de 100 cm³ con tapa. La botella, la tapa y el contenido se pesan y luego se añaden 20,00 g de agente de expansión (isómero Z o isómero E), se mezcla bien y se deja reposar durante 24 horas en las condiciones que se describen a continuación, en donde el agente de expansión está en estado líquido. Despues de este tiempo, los sólidos del copolímero se filtran y se pesan despues de haber ventilado (isómero E) / drenado (isómero Z).el exceso de agente. La ganancia de peso se registra como la solubilidad de acuerdo con la
25 siguiente ecuación:

Solubilidad (% en peso) = (ganancia de peso ÷ 10) X 100.

La baja ganancia de peso es indicativa de la insolubilidad del isómero en el copolímero de bloques.

30 Para el isómero Z, que hiere a 33 °C (una atmósfera de presión), el remojo se realiza a temperatura ambiente (15-25 °C). Para el isómero E, que hiere a 7.5 °C (una atmósfera de presión), el remojo se realiza a 0 °C.

35 Las ganancias de peso (% húmedo) (solubilidad en el copolímero de bloques) comunicadas para la absorción del isómero por el copolímero de bloques también son aplicables al polímero termoplástico que comprende poliestireno como se describe anteriormente.

Ejemplo 1 - Solubilidad del 1 1 1 4 4 4-hexafluoro-2-buteno en un copolímero de bloques

40 Se ensayaron los siguientes copolímeros de bloques:

1. Poliestireno/etileno ran-butileno comercializado como SA 432431 por Sigma-Aldrich Co. LLC
2. Poliestireno/isopreno/butileno (contenido de PS del 19 % en peso) comercializado como D1171 P por Kraton Polymers LLC
3. Poliestireno/isopreno/butileno (contenido de PS del 30 % en peso) comercializado como FG 1901 por Kraton Polymers LLC

Todos estos copolímeros son no polares, exhibiendo una polaridad inferior a 1.0 D.

50 Estos copolímeros en forma de polvo se sumergieron en Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno líquido según el procedimiento descrito anteriormente. Después del remojo, todos los copolímeros exhibieron una ganancia de peso como la comunicada en la tabla 1.

Tabla 1- Solubilidad del copolímero

Copolímero	Ganancia de peso (g)
1	0,32
2	0,28
3	0,20

55 La mayor ganancia de peso fue del 3,2 % en peso (cálculo: $(0,32/10) \times 100$). El hecho de que no hubiera pérdida de peso indica una insolubilidad total del copolímero de bloques en el isómero Z. Lo mismo ocurrió con el isómero E. Preferentemente, en la práctica de la presente invención, la ganancia de peso tanto del isómero E como del isómero Z no será superior al 5 % en peso del peso del copolímero de bloques seco.

Ejemplo 2: Solubilidad en polímero de estireno fundido

5 La solubilidad de Z-1336mzz en poliestireno fundido se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era del 5,7 % en peso.

10 La solubilidad de E-1336mzz en poliestireno fundido se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente y se encontró que era del 2,4 % en peso. No está presente ningún copolímero de bloques en las determinaciones de solubilidad. La solubilidad de estos isómeros en poliestireno fundido es sustancialmente insensible a la presión. Por ejemplo, la solubilidad en poliestireno fundido aumenta del 2,1 % en peso a 5,5 MPa (800 psig) al 2,6 % en peso a 17,9 MPa (2600 psig).

15 La adición del 10 % en peso del copolímero de bloques 2 a la composición que se funde para formar el poliestireno fundido proporciona los resultados de solubilidad comunicados en la tabla 2. Esta adición del 10 % en peso se basa en el peso de la composición expandible.

Tabla 2 - Mejora de la solubilidad de los isómeros

Isómero	Solubilidad (% en peso)
Z	7,9
E	3,2

20 La presencia del copolímero de bloques en el poliestireno fundido aumenta la solubilidad de los isómeros Z y E en al menos un 33 %. Las presiones existentes durante el calentamiento de la composición varían de 17,6 MPa (2576 psia) a 18,9 MPa (2770 psia).

25 Cuando el copolímero 2 se sustituye por el copolímero 1 en la misma cantidad y la presión es 17,4 MPa (2544 psia), la solubilidad resultante del isómero Z es del 6,8 % en peso.

30 Cuando el copolímero 2 se sustituye por el copolímero 3 en la misma cantidad y la presión es 17,2 MPa (2521 psia), la solubilidad resultante del isómero Z es del 6,8 % en peso.

Ejemplo 3 - Adición de agente de coexpansión

30 El dimetil éter (DME) es el agente de coexpansión utilizado en este ejemplo. El DME es soluble en un 16,9 % en peso en poliestireno fundido a 178 °C y 9,1 MPa (1325 psia). La media aritmética de esta solubilidad y la solubilidad (2,4 % en peso) de E-1336mzz es del 9,7 % en peso. La solubilidad real de una mezcla 50:50 en peso de isómero E y DME es del 11,9 % en peso, que es mayor que la esperada de la mezcla. La solubilidad de una mezcla 87,5:12,5 en peso de E-1336mzz y DME a 10,3 MPa (1500 psia) fue del 6,2 % en peso, en comparación con una solubilidad promedio ponderada de los componentes puros del 4,3 % en peso.

40 La solubilidad del Z-1336mzz puro, el dimetil éter puro (DME) y una mezcla de Z-1336mzz/DME (87,5/12,5 % en peso) en homopolímero de poliestireno (con un índice de fluidez (MFI) de aproximadamente 5,0) se midió a 179 °C a 10,3 MPa (1500 psia) de acuerdo con el método descrito anteriormente. Las solubilidades del HFO-1336mzz(Z) puro y del DME puro fueron, basadas en las mediciones, del 5,5 y el 17,9 % en peso, respectivamente. La solubilidad de la mezcla HFO-1336mzz(Z)/DME (87,5/12,5 % en peso) esperada como promedio ponderado de las fracciones de peso de las solubilidades de sus componentes puros sería del 7,1 % en peso. Sorprendentemente, las mediciones revelaron que la solubilidad de la mezcla HFO-1336mzz(Z)/DME (87,5/12,5 % en peso) a 179 °C a 10,3 MPa (1500 psia) era del 10,2 % en peso, es decir, significativamente más alta de la esperada.

Ejemplo 4 - Solubilidad de mezclas con copolímeros de bloques

50 La solubilidad de Z-1336mzz y una mezcla de Z-1336mzz y DME (87,5/12,5 % en peso) se determinó como se describe anteriormente, a una temperatura de 179 °C a 20,7 MPa (3000 psia) en homopolímero de poliestireno (MFI 5) y en poliestireno con un 10 % en peso de copolímero de bloques (poliestireno/isopreno/butileno) (copolímero de bloques 3). Los resultados se resumen en la tabla 3, a continuación.

Tabla 3

Agente de expansión	Polímero	Solubilidad (% en peso)
HFO-1336mzz(Z) puro	Homopolímero de poliestireno (con un MFI de aproximadamente 5)	5,9

(continuación)

Agente de expansión	Polímero	Solubilidad (% en peso)
HFO-1336mzz(Z)/DME (87,5/12,5 % en peso)	Homopolímero de poliestireno (con un MFI de aproximadamente 5)	12,8
HFO-1336mzz(Z)/DME (87,5/12,5 % en peso)	Mezcla de 90 % en peso de homopolímero de poliestireno (con un MFI de aproximadamente 5) con un 10 % en peso de copolímero de bloques {poliestireno (19 % en peso)/isopreno/butileno} (D1171 P de Kraton Polymers)	14,9

Ejemplo 5 - Expansión de poliestireno

5 La composición que se espuma se forma en una extrusora de doble tornillo y la expansión se produce cuando se extruye la composición.

10 La extrusora es una extrusora de doble tornillo de 30 mm (ZSK-30) equipada con calefactores que calientan la cubierta de la extrusora a 200 °C a través de una zona de fusión, seguido de una disminución gradual de la temperatura de la cubierta de 200 °C a 180 °C, después de 180 °C a 160 °C, de 160 °C a 140 °C, después de 140 °C a 120 °C, después de 120 °C a 110 °C y, finalmente en el orificio circular de 0,79 cm (5/16 pulgadas) de diámetro, de 110 °C a 100 °C. El poliestireno utilizado tiene un índice de fluidez de 6 g/10 min (ASTM D 1238 a 200 °C y 5 kg de peso) y está comercializado como Styrosolution.® 1600 por Nova Chemicals. El agente de expansión es el descrito a continuación y se introduce en la zona dentro de la extrusora donde se funde el poliestireno. La velocidad de alimentación corresponde a la composición deseada dentro de la extrusora, es decir, el 15 % en peso de agente de expansión. El copolímero de bloques es el copolímero 2 descrito anteriormente y se alimenta como una mezcla con el poliestireno a la extrusora. La cantidad del copolímero de bloques es del 10 % en peso basado en el peso total de la composición dentro de la extrusora, incluido el peso del agente de expansión. La mezcla incluye el 0,5 % en peso de talco como agente de nucleación para la espuma, basado en el peso total de la composición dentro de la extrusora, incluido el agente de expansión. La presión dentro de la extrusora en el orificio de extrusión es de 9,3 MPa (1355 psia). La expansión de la composición se produce al liberar a la composición de la presión dentro de la extrusora, a medida que la composición sale del orificio de la extrusora. Se obtiene un extruido expandido liso que tiene una densidad de 195 kg/m³ (6,5 lb/pie³).

15

20

25 Los resultados de la expansión por extrusión son los siguientes: Se obtiene un extruido expandido liso cuando el agente de expansión es el isómero Z y cuando el copolímero de bloques está presente en la composición expandible. Lo mismo ocurre cuando el agente de expansión es una mezcla 70:30 en peso de isómero E/trans-1,2-dicloroetileno. La lisura del extruido expandido indica una solubilidad mejorada del agente de expansión proporcionada por la presencia del copolímero de bloques en la composición expandible. Por el contrario, cuando el copolímero de bloques no se añade a (no está presente en) la composición expandible, la superficie del extruido expandido es rugosa. Se obtienen resultados similares cuando los copolímeros de bloques 1 y 3 sustituyen al copolímero 2.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para expandir un polímero termoplástico que comprende poliestireno, comprendiendo dicho proceso la formación de una composición fundida expandible que comprende dicho polímero termoplástico, un copolímero de bloques, y un agente de expansión que comprende al menos uno de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, y la expansión de dicha composición expandible para obtener como resultado de ello un polímero termoplástico expandido, en donde la cantidad de dicho copolímero de bloques presente en dicha composición es del 5 al 15 % en peso, basado en el peso de dicha composición expandible.

5 2. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicha composición fundida expandible está en una extrusora y dicha expansión es el resultado de extruir dicha composición.

10 3. El proceso de la reivindicación 1 en donde el copolímero de bloques es un copolímero dibloque o tribloque de estireno y al menos uno de butadieno, butileno, acrilonitrilo, etileno e isopreno.

15 4. El proceso de la reivindicación 1 en donde dichos Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno son muy insolubles en dicho polímero termoplástico fundido como lo indica una ganancia de peso no superior al 8 % en peso determinada como se describe en la parte introductoria del capítulo titulado "Ejemplos" de la descripción.

20 5. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicho copolímero de bloques es insoluble en dichos Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

25 6. El proceso de la reivindicación 1 en donde dichos Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno son muy insolubles en dicho copolímero de bloques como lo indica una ganancia de peso no superior al 5 % en peso determinada como se describe en la parte introductoria del capítulo titulado "Ejemplos" de la descripción.

30 7. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicho polímero termoplástico comprende unidades monoméricas polymerizadas, de las cuales al menos el 60 % en moles son estireno.

8. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho agente de expansión comprende al menos uno de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y un agente de coexpansión seleccionado del grupo que consiste en dimetil éter y trans-1,2-dicloroetileno.

35 9. Un producto de espuma que comprende: una matriz de polímero que comprende un material termoplástico seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, copolímeros de poliestireno y mezclas de poliestireno con otros polímeros termoplásticos, un copolímero de bloques y un agente de expansión que comprende al menos uno de Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y E-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, teniendo el producto de espuma una densidad inferior a 50 kg/m³, en donde la cantidad de dicho copolímero de bloques presente en dicha composición es del 5 al 15 % en peso, basado en el peso de dicha composición del producto de espuma.

40 10. El producto de espuma de la reivindicación 9, en donde el material termoplástico es poliestireno.

11. El producto de espuma de la reivindicación 9, en donde el copolímero de bloques es un copolímero dibloque o tribloque de estireno y al menos uno de butadieno, butileno, acrilonitrilo, etileno e isopreno.

45 12. El producto de espuma de la reivindicación 9, en donde el agente de expansión es del 10 % al 25 % en peso de dicha composición del producto de espuma.

50 13. El producto de espuma de la reivindicación 12, en donde el agente de expansión comprende Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno; preferentemente una mezcla de los isómeros Z y E, y en donde el isómero Z comprende más del 50 % de dicho agente de expansión.