

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 673**

51 Int. Cl.:

C08J 9/04 (2014.01)

C08J 9/06 (2014.01)

B29C 44/50 (2015.01)

C08K 5/02 (2014.01)

C08L 25/06 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2013 E 17191408 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2023 EP 3312222**

54 Título: **Agentes de expansión para espuma de poliestireno extruido y espuma de poliestireno extruido**

30 Prioridad:

19.07.2012 US 201261673603 P

11.09.2012 US 201261699556 P

15.03.2013 US 201361801980 P

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

24.05.2023

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**BOWMAN, JAMES M. y
WILLIAMS, DAVID J.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 941 673 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

Agentes de expansión para espuma de poliestireno extruido y espuma de poliestireno extruido

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones expandibles y espumas de celda cerrada obtenidas a partir de dichas composiciones expandibles, como se define en las reivindicaciones.

Antecedentes

10 Los fluidos a base de fluorocarbono han *encontrado* un uso generalizado en muchas aplicaciones comerciales e industriales, incluso como propulsores de aerosoles y como agentes de expansión. Debido a ciertos problemas medioambientales sospechosos, incluidos los potenciales de calentamiento global relativamente altos, asociados con el uso de algunas de las composiciones que se han usado hasta ahora en estas aplicaciones, se ha vuelto cada vez más deseable usar fluidos que tengan un bajo o incluso nulo potencial de agotamiento del ozono tales como los hidrofluorocarbonos ("HFCs"). De este modo, es deseable el uso de fluidos que no contengan cantidades sustanciales de clorofluorocarbonos ("CFCs") o hidroclorofluorocarbonos ("HCFCs"). Además, algunos fluidos HFC pueden tener potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados con ellos, y es deseable usar hidrofluorocarbono u otros fluidos fluorados que tengan potenciales de calentamiento global tan bajos como sea posible mientras se mantiene el rendimiento deseado en las propiedades de uso.

20 Como se sugirió anteriormente, en los últimos años ha aumentado la preocupación por el daño potencial a la atmósfera y el clima de la Tierra, y ciertos compuestos a base de cloro se han identificado como particularmente problemáticos en este aspecto. El uso de composiciones que contienen cloro (tales como clorofluorocarbonos (CFCs), hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) y similares) en muchas aplicaciones se ha vuelto desfavorable debido a las propiedades de agotamiento del ozono asociadas con muchos de tales compuestos. De este modo, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones de fluorocarbono e hidrofluorocarbono que sean alternativas atractivas a las composiciones usadas hasta ahora en estas y otras aplicaciones. Por ejemplo, se ha vuelto deseable adaptar los sistemas que contienen cloro, tales como los sistemas de agentes de expansión o los sistemas de refrigeración, reemplazando los compuestos que contienen cloro con compuestos que no contienen cloro que no agotan la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFCs). La industria en general busca continuamente nuevas mezclas basadas en fluorocarbonos que ofrezcan alternativas a los CFCs y HCFCs y que se consideren sustitutos más seguros para el medio ambiente. Se considera importante en muchos casos, sin embargo, que cualquier sustituto potencial también debe poseer las propiedades presentes en muchos de los fluidos más usados, tales como impartir excelentes propiedades de aislamiento térmico y otras características de espuma deseables cuando se usan como agente de expansión, tales como estabilidad química, baja o nula toxicidad, baja o nula inflamabilidad, entre otras.

25 Además, generalmente se considera deseable que los sustitutos del agente de expansión de CFC sean efectivos sin cambios de ingeniería importantes en los sistemas de generación de espuma convencionales.

35 Los métodos y composiciones para fabricar materiales expandidos convencionales, tales como por ejemplo materiales termoplásticos, se conocen desde hace mucho tiempo. Estos métodos y composiciones han utilizado típicamente agentes de expansión químicos y/o físicos para formar con la estructura expandida una matriz polimérica. Tales agentes de expansión han incluido, por ejemplo, compuestos azoicos, varios compuestos orgánicos volátiles (COVs) y clorofluorocarbonos (CFCs). Los agentes de expansión químicos generalmente experimentan algún tipo de cambio químico, incluida la reacción química con el material que forma la matriz polimérica (generalmente a una temperatura/presión predeterminada) que provoca la liberación de un gas, tal como nitrógeno, dióxido de carbono o monóxido de carbono. Uno de los agentes de expansión químicos más usados frecuentemente es el agua. Los agentes de expansión físicos normalmente se disuelven en el polímero o en el material precursor del polímero y luego se expanden volumétricamente (nuevamente a una temperatura/presión predeterminada) para contribuir a la formación de la estructura de espuma. Los agentes de expansión físicos se usan con frecuencia en relación con las espumas termoplásticas, aunque los agentes de expansión químicos se pueden usar en lugar o además de los agentes de expansión físicos en relación con la espuma termoplástica. Por ejemplo, se conoce el uso de agentes de expansión químicos en relación con la formación de espumas a base de poli(cloruro de vinilo). Por supuesto, es posible que ciertos compuestos y las composiciones que los contienen puedan constituir a la vez un agente de expansión químico y físico.

50 Una clase conocida de agentes de expansión son los fluorocarbonos parcialmente hidrogenados no clorados (llamados "HFCs"). Algunos de los HFCs que se usan actualmente como agentes de expansión tienen al menos un problema potencialmente grave, a saber, que generalmente tienen propiedades de conductividad térmica intrínseca relativamente altas (es decir, aislamiento térmico deficiente). Por otra parte, las espumas fabricadas con algunos de los agentes de expansión de HFC más modernos, tales como CF₃CH₂FC₂H ("HFC-245fa") ofrecen un aislamiento térmico mejorado, debido en parte a la baja conductividad térmica del vapor de HFC-245fa y debido en parte a la estructura celular fina que el HFC-245fa imparte a las espumas. Incluso los HFCs más modernos, tales como HFC-245fa, HFC-134a, HFC-365mfc y otros, presentan un potencial de calentamiento global superior al deseable, aunque

bajo en relación con otros HFCs. De este modo, el uso de HFCs como agentes de expansión en el aislamiento de espuma, particularmente en el aislamiento de espuma rígida, ha dado como resultado que los HFCs sean candidatos menos deseables para agentes de expansión en el aislamiento de espuma comercial.

5 También se conocen agentes de expansión de hidrocarburo. Por ejemplo, la patente de EE. UU. No. 5,182,309 de Hutzen enseña el uso de isopentano y pentano normal en varias mezclas de emulsión. Otro ejemplo de agentes de expansión de hidrocarburo es el ciclopentano, como lo enseña la patente de EE. UU. No. 5,096,933 de Volkert. Aunque muchos agentes de expansión de hidrocarburo, tales como ciclopentano e isómeros de pentano, son agentes que no agotan la capa de ozono y exhiben un potencial de calentamiento global muy bajo, tales materiales son menos deseables porque las espumas producidas a partir de estos agentes de expansión carecen del mismo grado de eficiencia de aislamiento térmico que las espumas hechas con, por ejemplo, agente de expansión HFC-245fa. Además, los agentes de expansión de hidrocarburo son extremadamente inflamables, lo que no es deseable. Además, ciertos agentes de expansión de hidrocarburo tienen una miscibilidad inadecuada en ciertas situaciones con el material del que se forma la espuma, tal como muchos de los poliéster polioles usados comúnmente en la espuma de poliuretano modificada con poliisocianurato. El uso de estos alcanos requiere frecuentemente un tensioactivo químico para obtener una mezcla adecuada.

De este modo, ha habido una necesidad creciente de nuevos compuestos y composiciones que sean alternativas atractivas a las composiciones usadas hasta ahora como agentes de expansión en estas y otras aplicaciones. De este modo, los solicitantes han reconocido la necesidad de nuevos compuestos y composiciones basados en fluorocarbonos que ofrezcan alternativas efectivas a los CFCs y HCFCs y se consideren sustitutos más seguros para el medio ambiente. Sin embargo, generalmente se considera altamente deseable que cualquier sustituto potencial también posea propiedades, o imparta propiedades a la espuma, que sean al menos comparables a las asociadas con muchos de los agentes de expansión más usados, tales como conductividad térmica en fase de vapor (factor k bajo), baja o nula toxicidad, entre otras.

Una de tales propiedades potencialmente importantes en muchas aplicaciones es la inflamabilidad. Es decir, se considera importante o esencial en muchas aplicaciones, incluso particularmente en aplicaciones de agentes de expansión, usar composiciones que sean de baja inflamabilidad o que no sean inflamables. Como se usa aquí, el término "no inflamable" se refiere a compuestos o composiciones que se determina que no son inflamables de acuerdo con el estándar E-681 de ASTM, con fecha de 2002. Desafortunadamente, muchos HFCs que de otro modo podrían ser deseables para usar en composiciones de agentes de expansión de espuma no son no inflamables. Por ejemplo, el fluoroalcano difluoroetano (HFC-152a) y el fluoroalqueno 1,1,1-trifluoropropeno (HFO-1243zf) son inflamables y, por lo tanto, no son viables para su uso en muchas aplicaciones.

También se conoce el uso de agentes de expansión de olefina halogenada, incluidas las hidrofluoroolefinas (HFOs) y las hidroclorofluoroolefinas (HCFOs), como se describe, por ejemplo, en el documento US 2009/0305876. La publicación '876 describe el uso de composiciones de agente de expansión que comprenden a la vez tanto un componente HFO como un componente HCFO. Se identifican específicamente como ventajosas las combinaciones de HFO-1234 y/o HCFO-1233. Por ejemplo, la sexta entrada en la tabla de la página 13 de la publicación '876 describe composiciones de agentes de expansión que comprenden tanto HCFO1233zd como trans-HFO-1234ze, identificándose que la cantidad de trans-HFO-1234ze varía de 1 a 99% por peso y de alrededor de 1 a alrededor de 20% y de alrededor de 80% a alrededor de 99%. También se describe el uso de las composiciones de la patente '876 para fabricar espumas termoplásticas. La publicación US 2012/0128964 describe mezclas similares a azeótropos de trans-HFO-1234ze y trans-HCFO-1233zd.

La publicación US 2010/0105789 también describe la posibilidad de usar un agente de expansión para espumas termoplásticas que comprende tanto un HFO como un HCFO. La descripción indica que el HFO puede incluir, entre otros, 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), cis- y/o trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234yf), y mezclas de los mismos. La descripción indica que el HCFO es (cis y/o trans)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), particularmente el isómero trans, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno y mezclas de los mismos. La publicación '789 describe y ejemplifica solo dos combinaciones, a saber, (1) HFO-1243zf y HCFO-1233zd y (2) HFO-1234yf y HCFO-1233zd. Con una excepción, todas las combinaciones propuestas por la publicación '789 producen espumas termoplásticas con una densidad de más de 50 kg/m³, y la única combinación que logra una densidad por debajo de 50 kg/m³ utiliza 4% en peso de HFO-1243zf, que se sabe que tiene ciertas propiedades indeseables, incluidas propiedades de inflamabilidad indeseables, como se mencionó anteriormente.

A pesar de las descripciones en cada una de las publicaciones '876 y '789, los solicitantes han llegado a apreciar que se puede lograr una ventaja inesperada en relación con la formación de espumas termoplásticas extruidas, y en particular espumas de poliestireno extruido, al combinarlas para su uso en el agente de expansión trans-HFO-1234ze y trans-HCFO-1233zd según limitaciones específicas, como se describe a continuación.

Sumario

Los solicitantes han encontrado que se pueden lograr ventajas inesperadas con respecto a las espumas de poliestireno extruido (XPS) cuando las composiciones expandibles se forman para comprender: (a) resina expandible, que

comprende particular y preferiblemente y en ciertas realizaciones preferidas que consiste esencialmente en poliestireno expandible; y (b) un agente de expansión que comprende (i) trans-HFO-1234ze en una cantidad de más de 3% en peso a menos de 8% en peso de la composición expandible; y (ii) más de 3% en peso de trans-1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (trans-HCFO-1233zd) en la composición expandible, siempre que la concentración de los componentes (i) y (ii) juntos en la composición expandible no sea más de 15% de la composición expandible, e incluso más preferiblemente no más de 12% en peso de la composición expandible. La cantidad de trans-HFO-1234ze es preferiblemente más de 4% en peso y no más de 7% en peso, e incluso más preferiblemente no más de 6% en peso, de la composición expandible. Se prefiere que el agente de expansión total en la composición, incluido cualquier componente de coagente de expansión además de HFO-1234ze y HFO-1233zd, no sea más de 15% de la composición expandible, más preferiblemente no más de 12% en peso de la composición expandible e incluso más preferiblemente no más de 10% en peso de la composición expandible.

Las composiciones expandibles permiten a la persona experta obtener espumas de celda cerrada como se define en las reivindicaciones. Para ayudar a la comprensión completa de la persona experta, también se describen aquí espumas y métodos para fabricar espumas termoplásticas aislantes térmicas, e incluso más particularmente espuma de XPS termoaislante. Los solicitantes han descubierto que se pueden formar espumas de celda cerrada con propiedades aislantes térmicas ventajosas y una densidad ventajosamente baja usando composiciones de agentes de expansión formadas a partir de composiciones expandibles que comprenden: (a) resina expandible, que comprende particular y preferiblemente poliestireno expandible y en ciertas realizaciones que consiste esencialmente en poliestireno expandible; y (b) un agente de expansión que comprende (i) trans-HFO-1234ze en una cantidad de no menos de 3% en peso pero no más de 6% en peso de la composición expandible; y (ii) trans-HCFO-1233zd en una cantidad de no menos de 3% en peso ni más de 10%, siempre que la concentración de los componentes (i) y (ii) juntos en la composición expandible no sea menos de 8% en peso y no más de 14% de la composición expandible, e incluso más preferiblemente no más de 12% en peso de la composición expandible. Las espumas termoplásticas de baja densidad descritas aquí tienen una densidad de no más de 50 kg/m³, más preferiblemente no más de alrededor de 40 kg/m³, y al mismo tiempo tienen una conductividad térmica de no más de 25 mW/(m-K), más preferiblemente no más de alrededor de 25 mW/(m-K), e incluso más preferiblemente no más de alrededor de 20 mW/(m-K).

En ciertas realizaciones preferidas, la concentración de HFO-1234ze es igual o mayor que la concentración de HCFO-1233zd en la composición.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Los solicitantes creen que, en general, las composiciones que cumplen los requisitos de tener los componentes (i) y (ii) como se especifica aquí son generalmente efectivas y exhiben utilidad en composiciones de agentes de expansión y, en particular, agentes de expansión para espuma termoplástica extruida y en procedimientos de extrusión de termoplásticos, e incluso más preferiblemente en los que el termoplástico es XPS, de acuerdo con las enseñanzas contenidas aquí. Las propiedades ventajosas de las composiciones de agentes de expansión y las espumas de XPS formadas a partir de ellas incluyen, en realizaciones preferidas: alto rendimiento de aislamiento térmico (bajos factores K); bajo nivel de toxicidad; altos niveles de respeto del medio ambiente (incluyendo bajo GWP, sin efecto ODP, sin VOC); inflamabilidad baja o nula; alto grado de solubilidad en el termoplástico, particularmente poliestireno; alto nivel de procesabilidad (por ejemplo, medido por reología de fusión cargada de gas) para formar espumas que tienen estructuras y propiedades que son muy ventajosas.

Como se mencionó anteriormente, la presente descripción proporciona métodos para formar espumas de poliestireno extruido usando un agente de expansión en el que la cantidad de trans-HFO-1234ze es más de alrededor de 3% en peso pero menos de 8% en peso de la composición expandible, mientras que al mismo tiempo requiere que la cantidad de agente de expansión total en la composición expandible sea más de 6% en peso y no más de 15% en peso de la composición expandible. Los solicitantes reconocen que es posible llevar a cabo métodos para producir espumas termoplásticas extruidas en general, y espumas de XPS en particular, usando agentes de expansión que contengan HFO-1234ze fuera de tales intervalos de concentración y/o concentraciones totales de agente de expansión fuera de estos intervalos. Sin embargo, y sin estar vinculados a ninguna teoría particular de operación, los solicitantes han descubierto que se pueden lograr ventajas inesperadas mediante la interacción sinérgica de los componentes (i) y (ii) cuando están presentes en las cantidades requeridas por la presente invención, y que esta interacción produce ventajas de procesamiento y/u otras ventajas en relación con la formación de espumas de poliestireno extruido de baja densidad. Como se explica más detalladamente a continuación, los presentes inventores han encontrado que la capacidad de lograr una espuma de baja densidad y, en particular, una espuma de baja densidad que tenga una densidad de menos de alrededor de 45 kg/m³ e incluso más preferiblemente menos de alrededor de 40 kg/m³, que tiene un tamaño medio de celda ventajoso y/o excelentes propiedades de transferencia de calor se mejora seleccionando un agente de expansión que comprende los componentes (i) y (ii) dentro de los intervalos de concentración descritos aquí. Si bien es posible obtener una espuma de baja densidad usando trans-HFO-1234ze solo, los solicitantes han encontrado que se puede lograr inesperadamente una mejora en las propiedades generales de la espuma y/o ventajas de procesamiento usando la presente composición de expansión. El uso de una composición de agente de expansión de acuerdo con la presente invención da como resultado la capacidad de formar, en un procedimiento de extrusión estable usando un agente de expansión respetuoso con el medio ambiente, una espuma que es a la vez: (1) de baja densidad (como se define aquí a continuación); (2) tiene un tamaño de celda favorable; y (3) tiene un excelente rendimiento de aislamiento térmico.

Una ventaja inesperada de la presente invención es la capacidad de las composiciones de la invención para lograr una espuma de poliestireno de baja densidad que al mismo tiempo tiene una excelente conductividad térmica, particular y preferiblemente cuando se usa como equipo de extrusión estándar y en condiciones comúnmente usadas con el uso de agentes de expansión anteriores, tales como HFC-134a, HFC-152a y HFC-245fa. Como se usa aquí, el término baja densidad quiere decir espumas que tienen una densidad de no más de 50 kg/m³. En ciertas realizaciones, los métodos producen espumas que tienen una densidad de alrededor de 30 a menos de alrededor de 45 kg/m³, e incluso más preferiblemente de alrededor de 30 a menos de alrededor de 40 Kg/m³.

En ciertas formas preferidas, las composiciones de agentes de expansión de la presente invención tienen un potencial de calentamiento global (GWP) de no más de 1000, más preferiblemente no más de 500, e incluso más preferiblemente no más de 150. En ciertas realizaciones, el GWP de las presentes composiciones es no más de 100 e incluso más preferiblemente no más de 75. Tal como se usa aquí, el "GWP" se mide en relación con el del dióxido de carbono y en un horizonte temporal de 100 años, como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

En ciertas formas preferidas, las presentes composiciones también tienen preferiblemente un Potencial de agotamiento del ozono (ODP) de no más de 0.05, más preferiblemente no más de 0.02 e incluso más preferiblemente de cero. Como se usa aquí, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project".

Coagentes de expansión

Como se mencionó anteriormente, un aspecto de las realizaciones preferidas de la presente invención es el requisito de que al menos un 3% en peso de trans-HCFO-1233zd actúe como coagente de expansión.

También se pueden incluir otros coagentes de expansión, dependiendo de la aplicación particular que se persiga, siempre que dicha adición no tenga un efecto negativo sustancial sobre los parámetros de rendimiento preferidos descritos aquí. El otro coagente de expansión de acuerdo con la presente invención puede comprender un agente de expansión físico, un agente de expansión químico o un coagente de expansión que tenga una combinación de propiedades físicas y químicas de agente de expansión. Tales otros coagentes de expansión pueden incluir, entre otros: uno o más haloalquenos distintos de trans-HFO-1234ze y trans-HCFO-1233zd, incluidos cis-HFO-1234ze y cis-HCFO-1233zd; hidrocarburos; hidrofluorocarbonos (HFCs); éteres; alcoholes; aldehídos; cetonas; formiato de metilo; ácido fórmico; agua; trans-1,2-dicloroetileno; dióxido de carbono y combinaciones de dos o más de estos. Se describen ejemplos de tales posibles coagentes de expansión en la patente de EE. UU. 8,420,706, que es propiedad del propietario de la presente solicitud. Según ciertas realizaciones preferidas, el otro coagente de expansión comprende uno o más de: uno o más alcoholes, preferiblemente uno o más alcoholes de C1-C4, y aún más preferiblemente, metanol, etanol, propanol e isopropanol, prefiriéndose el etanol para ciertas realizaciones; HFC-152a; éter dimetílico; acetona; uno o más hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos de C1-C4, e incluso más preferiblemente hidrocarburos de C4, siendo preferido el isobuteno para ciertas realizaciones; CO₂; y agua.

Otros componentes

Otros componentes/compuestos adicionales opcionales que se pueden incluir según la necesidad particular o el requisito de uso incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos, modificadores de polímeros, agentes endurecedores, colorantes, tintes, potenciadores de la solubilidad, modificadores de la reología, agentes plastificantes, supresores de inflamabilidad, agentes antimicrobianos, modificadores de la reducción de la viscosidad, cargas, modificadores de la presión de vapor, agentes de nucleación, catalizadores y similares. En ciertas realizaciones preferidas, también se pueden incorporar agentes dispersantes, estabilizadores de celda y otros aditivos en las composiciones de agentes de expansión de la presente invención. Ciertos tensioactivos se añaden opcional pero preferiblemente para que sirvan como estabilizadores de celda. Algunos materiales representativos se venden bajo los nombres DC-193, B-8404 y L-5340 que son, generalmente, copolímeros de bloques de polisiloxano polioxilalquileno tales como los descritos en las patentes de EE. UU. Nos. 2,834,748, 2,917,480, y 2,846,458. Otros aditivos opcionales para la mezcla de agentes de expansión pueden incluir retardantes de la llama tales como fosfato de tri(2-cloroetilo), fosfato de tri(2-cloropropilo), fosfato de tri(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, varios compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, aluminio trihidrato, poli(cloruro de vinilo) y similares.

Con respecto a los agentes de nucleación, todos los compuestos y materiales conocidos que tienen funcionalidad de nucleación están disponibles para su uso en la presente invención, incluido particularmente el talco. En ciertas realizaciones muy preferidas, se incluye un agente de nucleación, y particularmente talco, en la composición expandible, preferiblemente en cantidades de hasta alrededor de 1%.

Por supuesto, también pueden incluirse en las presentes composiciones otros compuestos y/o componentes que modulan una propiedad particular de las composiciones (tal como el coste, por ejemplo), y la presencia de todos estos compuestos y componentes está dentro del alcance de la invención.

Las composiciones expandibles también incluyen un agente formador de espuma termoplástica, es decir, uno o más componentes capaces de formar espuma de poliestireno extruido (XPS). Como se usa aquí, la expresión "agente de expansión" se usa para referirse a un componente, o una combinación de componentes, que son capaces de formar

una estructura de espuma de XPS, preferiblemente una estructura de espuma de XPS generalmente celular con el agente de expansión contenido en una pluralidad de las celdas cerradas y preferiblemente en sustancialmente todas las celdas cerradas. Las composiciones expandibles de la presente invención incluyen poliestireno expandible y un agente de expansión de acuerdo con la presente invención.

- 5 En la presente invención, uno o más componentes capaces de formar espuma comprenden materiales termoplásticos basados en o que contienen en proporción mayoritaria polímeros y/o resinas de estireno termoplásticos.

Métodos y sistemas

10 Se contempla que todos los métodos y sistemas actualmente conocidos y disponibles para formar espuma, y en particular la espuma de XPS, son fácilmente adaptables para su uso en relación con la presente invención. Por ejemplo, los métodos descritos aquí generalmente requieren la incorporación de un agente de expansión de acuerdo con la presente invención en una composición expandible o formadora de espuma y luego espumar la composición, preferiblemente mediante una etapa o una serie de etapas que incluyen provocar la expansión volumétrica del agente de expansión en acuerdo con la presente invención. En general, se contempla que los sistemas y dispositivos usados actualmente para la incorporación de un agente de expansión y para la formación de espuma son fácilmente
15 adaptables para su uso de acuerdo con la presente invención. De hecho, se cree que una ventaja de la presente invención es la provisión de un agente de expansión mejorado que es generalmente compatible y produce resultados ventajosos e inesperados con respecto a los métodos y sistemas de formación de espuma existentes, y en particular los métodos de extrusión para formar espumas termoplásticas, incluyendo preferiblemente XPS.

20 De este modo, aquí se describe el uso de los presentes agentes de expansión en conexión con equipos de espumado convencionales, tales como equipos de extrusión de espumado de poliestireno, en condiciones de procesamiento convencional. Por lo tanto, los presentes métodos incluyen operaciones de tipo mezcla madre, operaciones de tipo mezcla, adición de tercera corriente de agente de expansión y adición de agente de expansión en el cabezal de espuma.

25 Con respecto a las espumas termoplásticas, los métodos preferidos generalmente comprenden introducir un agente de expansión de acuerdo con la presente invención en un material termoplástico, preferiblemente poliestireno ("PS") y luego someter el PS a condiciones efectivas para provocar la formación de espuma. Por ejemplo, la etapa de introducir el agente de expansión en el material termoplástico puede comprender introducir el agente de expansión en una extrusora de tornillo que contiene el termoplástico, y la etapa de provocar la formación de espuma puede comprender reducir la presión sobre el material termoplástico mediante extrusión a través de una boquilla y provocar
30 por ello la expansión del agente de expansión y contribuir a la formación de espuma del material.

35 Las personas expertas en la técnica apreciarán, especialmente en vista de la descripción contenida aquí, que el orden y la manera en que se forma y/o se añade el agente de expansión de la presente invención a la composición expandible generalmente no afecta la operabilidad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de espumas extruibles, es posible que los diversos componentes del agente de expansión, incluidos en particular los componentes (i) y (ii), e incluso los demás componentes de la composición expandible, no se mezclen antes de la introducción al equipo de extrusión, o incluso que los componentes no se añadan en el mismo sitio en el equipo de extrusión. Además, el agente de expansión se puede introducir directamente o como parte de una premezcla, que luego se añade a otras partes de la composición expandible.

40 De este modo, como se describe aquí, puede desearse introducir uno o más componentes del agente de expansión en un primer sitio en la extrusora, que está aguas arriba del lugar de adición de uno o más componentes del agente de expansión, con la expectativa de que los componentes se unirán en la extrusora y/o funcionarán más efectivamente de esta manera. Sin embargo, en ciertos métodos descritos aquí, dos o más componentes del agente de expansión se combinan de antemano y se introducen juntos en la composición expandible, ya sea directamente o como parte de una premezcla que luego se añade a otras partes de la composición expandible.

45 Si bien se pueden lograr ventajas de acuerdo con los requisitos de densidad preferidos identificados aquí, en aplicaciones preferidas los métodos preferidos producen espuma de baja densidad que también exhibe un tamaño medio de celda que es de alrededor de 100 μm a alrededor de 1000 μm , más preferiblemente de alrededor de 200 a alrededor de 500 μm en ciertas realizaciones, y en ciertas realizaciones preferiblemente de más de alrededor de 50 a alrededor de 200 μm .

50 Los solicitantes han encontrado que los métodos de formación de poliestireno extruido descritos aquí tienen ventajas inesperadas, incluyendo la capacidad de lograr una espuma de celda cerrada de baja densidad que tiene el tamaño medio de celda preferido en un procedimiento altamente eficiente y efectivo. Más específicamente, los solicitantes han descubierto que se pueden lograr ventajas altamente deseables e inesperadas en relación con los métodos de extrusión de espumas termoplásticas en general, y espumas de poliestireno en particular, para producir espuma
55 termoplástica extruida de baja densidad, y preferiblemente poliestireno extruido o espuma de XPS, mediante la adición al termoplástico de un agente de expansión que comprende (i) trans-HFO-1234ze en una cantidad de 3% en peso a menos de 8% en peso, e incluso más preferiblemente no más de 6% en peso en la composición expandible; y (ii) al menos un coagente de expansión que comprende trans-HCFO-1233zd, siempre que la cantidad total de dichos (i) y

(ii) sea más de 8% en peso y no más de 15% en peso en la composición expandible. Por razones de conveniencia, la expresión "% en peso en la composición expandible" se usa a veces aquí y se refiere a la concentración basada en el peso combinado del agente de expansión y el termoplástico expandible.

5 También se contempla que en ciertas realizaciones puede ser deseable utilizar las presentes composiciones cuando se encuentran en estado supercrítico o casi supercrítico como agente de expansión.

Las espumas

10 Lo descrito aquí también se refiere a espumas de celda cerrada, preparadas a partir de una formulación de espuma polimérica que contiene un agente de expansión que comprende las composiciones de la invención. Los solicitantes han descubierto que una ventaja de las espumas es la capacidad de lograr, preferiblemente en conexión con realizaciones termoplásticas, un rendimiento térmico excepcional, que puede medirse por el factor K o lambda, particular y preferiblemente manteniendo condiciones de procesamiento eficientes y económicas.

15 Las espumas de celda cerrada descritas aquí proporcionan una o más funciones, características y/o propiedades excepcionales, que incluyen: eficiencia de aislamiento térmico (particularmente para espumas termoestables), estabilidad dimensional, resistencia a la compresión, propiedades de envejecimiento del aislamiento térmico, todo además del bajo potencial de agotamiento del ozono y bajo potencial de calentamiento global asociado con muchos de los agentes de expansión preferidos de la presente invención. Ciertas espumas descritas aquí son espumas termoplásticas, incluida tal espuma con la que se forman artículos de espuma, que muestran una conductividad térmica mejorada en relación con las espumas fabricadas usando otra composición de agente de expansión en la misma cantidad total. Ciertas espumas termoplásticas altamente preferidas, y preferiblemente espumas de XPS descritas aquí, exhiben un factor k (mW/(m-K)) de no más de alrededor de 25, más preferiblemente no más de alrededor de 23 e incluso más preferiblemente no más de alrededor de 20 medido a 40°F alrededor de 24 horas después de la producción. Preferiblemente, el factor k se mide de acuerdo con la ASTM C518-10. Las espumas altamente preferidas descritas aquí logran los requisitos de factor k preferidos especificados aquí mientras simultáneamente tienen una densidad de no más de alrededor de 50 kg/m³, más preferiblemente no más de alrededor de 45 kg/m³, e incluso más preferiblemente no más de alrededor de 40 Kg/m³.

25 Otras espumas preferidas descritas aquí exhiben propiedades mecánicas mejoradas en relación con las espumas producidas con agentes de expansión fuera del alcance de la presente invención. Por ejemplo, ciertas espumas y artículos de espuma descritos aquí tienen una resistencia a la compresión que es superior, y preferiblemente al menos alrededor de 10 por ciento relativo, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 15 por ciento relativo mayor que una espuma producida en condiciones sustancialmente idénticas utilizando un agente de expansión que consiste en ciclopentano. Además, las espumas producidas de acuerdo con la presente descripción tienen resistencias a la compresión que son comercialmente comparables a la resistencia a la compresión producida al fabricar una espuma sustancialmente en las mismas condiciones, excepto que el agente de expansión consiste en HFC-245fa. Ciertas espumas preferidas descritas aquí exhiben una resistencia a la compresión de al menos alrededor de 12.5% de rendimiento (en las direcciones paralela y perpendicular), e incluso más preferiblemente al menos de alrededor de 35 13% de rendimiento en cada una de dichas direcciones.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la presente invención pero sin limitar el alcance de la misma.

40 Ejemplos 1–8. Espuma de XPS de trans-HFO-1234ze y 1233zd

Las operaciones de extrusión de espuma se realizaron en una extrusora de dos tornillos contrarrotantes Leistritz de 50 mm configurada para el procesamiento de espuma. En la Figura 1 se proporciona una ilustración esquemática de la extrusora. Se hizo funcionar a una velocidad nominal de alimentación de resina de 20 kg/h. La velocidad del tornillo se estableció a 60 rpm. Los agentes de expansión se inyectaron por separado en la extrusora usando bombas de 45 cromatografía líquida, con sus velocidades de alimentación ajustadas para proporcionar la composición de mezcla deseada. Las concentraciones de agente de expansión se eligieron para producir espumas de baja densidad, típicamente menos de 75 kg/m³, óptimamente cerca de 40 kg/m³. Los datos de pérdida de peso se monitorizaron constantemente para garantizar que las tasas de alimentación nominales y experimentales fueran las esperadas. Se usaron boquillas con orificio tipo filamento que tenían diámetros de 2 y 3 mm (final del canal de la boquilla de 1 mm) 50 para producir espumas con forma cilíndrica.

Dependiendo del nivel de plastificación logrado para el contenido de PFA dado, la temperatura a lo largo del cilindro y en la boquilla se redujo hacia el intervalo de 130-140°C, que se sabe que es adecuado para la extrusión de espuma de PS de celda cerrada de baja densidad.

55 Se usó una extrusora de tornillo de 50 mm y se incluyó un reómetro de control de proceso (PCR-620, anteriormente de Rheometric Scientific, ahora disponible de Thermo Scientific) en línea y un sensor ultrasónico en línea. Se usó una bomba de engranajes situada al final de la línea para controlar la presión de la masa fundida en el sistema. Se realizaron mediciones de viscosidad y de determinación de la presión de desgasificación para 13 formulaciones

5 diferentes basadas en 1234ze(E) como principal agente de expansión y varias concentraciones de los otros coagentes. Dependiendo del nivel de plastificación alcanzado, se tomaron medidas a 120, 140, 160 y/o 180°C. El PCR usado para la medición de la viscosidad en línea permitió realizar barridos de esfuerzo de acuerdo con la limitación del caudal volumétrico del instrumento y la sensibilidad de los transductores de presión. Esto produce un intervalo de esfuerzo cortante de 10 a 60 kPa, que corresponde a velocidades de corte aparentes que varían entre 0.1 y 100 s⁻¹. Las mediciones se obtuvieron típicamente a nueve niveles de esfuerzo diferentes. La presión se fijó en la rendija a un mínimo de 5.0 MPa para mantener los PFAs disueltos y evitar una separación prematura de fases en el reómetro. Se aplicaron además correcciones a los resultados de viscosidad para tener en cuenta la variación de temperatura. El grado de plastificación se dedujo además de estas medidas y se tradujo además en una disminución de la temperatura de transición vítrea del poliestireno.

10 Se usó un conjunto de sensores ultrasónicos para detectar la aparición de burbujas cuando se inducía deliberadamente una separación de fases. Se montó una boquilla de rendija (5 mm de grosor por 4 cm de ancho y 20 cm de largo) en el instrumento entre el extremo de la extrusora y la entrada de la bomba de engranajes. Esta boquilla estaba equipada con dos sondas ultrasónicas idénticas instaladas en la mitad de la corriente y perpendiculares a la rendija, de modo que el haz ultrasónico fuera normal al canal de flujo. También se montaron tres transductores de presión para medir el perfil de presión a través de la boquilla, que permite la extrapolación de la presión en la posición del detector de ultrasonidos. El aumento gradual de la velocidad de la bomba de engranajes reduce la presión dentro de la boquilla de rendija hasta dicha presión de desgasificación (tomada aquí como un estimador de la presión de solubilidad de equilibrio), donde un fuerte aumento de la atenuación de la señal ultrasónica se toma como una indicación de separación de fases.

Se ensayaron varias concentraciones de agente de expansión de acuerdo con los aspectos preferidos de la invención, identificados por los Ejemplos 1-8 a continuación y produjeron los resultados dados en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Ej.	% en peso de t1234ze	% en peso de t1233zd	% en peso de talco	Tamaño de celda, μm	Densidad, kg/m ³	K mW/(m-K)	T _{masa fundida} °C	Estado de la espuma
1	4	4	0.5	100 - 150	48	27.6	130	Pocos huecos de expansión
2	4	6	0.5	80 - 100	47	22.3	130	Buena espuma
3	4	6	0	200	45	N / A	130	Buena espuma
4	4	8	0.5	80 - 100	40	18.1	125	Buena espuma con algunos defectos superficiales menores.
5	4	8	0.5	60-100	41	19.8	120	Buena espuma con algunos defectos superficiales menores.
6	4	10	0.5	60-100	38	17.5	120	Defectos superficiales
7	6	4	0.5	60 - 100	46	19.2	130	Defectos superficiales
8	6	4	0	100-200	50	N / A	130	Espuma muy buena

25 Como se puede ver en lo anterior, se logran excelentes resultados de acuerdo con la presente invención mediante la extrusión de composiciones de XPS expandible en las que el agente de expansión comprende de alrededor de 4 a alrededor de 6% en peso de trans-HFO-1234ze y de alrededor de 4 a alrededor de 10% en peso. de trans-HCFO-1233zd para producir espumas de alta calidad y baja densidad con tamaños medios de celda que varían de 60 a 200 y buena conductividad térmica. También se muestra que con todos los demás parámetros sin cambios, la conductividad térmica de la espuma es más de los 25 mW/(m-K) deseados para la composición del Ejemplo 1, en la que la concentración total de agente de expansión no es más de 8%. Para todos los demás ejemplos en los que la concentración de agente de expansión es más de 8% en peso, la conductividad térmica es menos de alrededor de 22 mW/(m-K), e incluso más preferiblemente para los ejemplos 4-7 y 9 menos de alrededor de 20 mW/(m-K).

Ejemplos comparativos C1 - Espuma de xps

Se repite la formación de una espuma usando el equipo y los procedimientos de los Ejemplos 1-8, excepto que el agente de expansión consiste en 6% en peso de trans-HFO-1234ze como se indica en la Tabla C1 a continuación:

Tabla C1

Ej.	% en peso de t1234ze	% en peso de talco	Tamaño de celda, μm	Densidad, kg/m^3	K $\text{mW}/(\text{m-K})$	T _{masa fundida} $^{\circ}\text{C}$	Comentario
C1	6	0.5	100-150	61	20.9	140	Huecos de expansión
C1'	6	0	300 -600	77	N / A	140	Huecos de expansión (menos que C1)

5

Como se puede ver en la Tabla C1 anterior, el uso de trans-HFO-1234ze solo en una cantidad de más de 4% en peso de la composición expandible, y el uso de las condiciones de extrusión de los Ejemplos 1-8, no da como resultado una espuma de baja densidad

Ejemplos comparativos C2 - Espuma de xps

10 Se repite la formación de una espuma usando el equipo y los procedimientos de los Ejemplos 1-8, excepto que la cantidad de trans-HCFO-1233zd se reduce de 4% en peso a 2% en peso de la composición expandible. Los resultados se muestran en la Tabla C2 a continuación:

Tabla C2

Ej.	% en peso de t1234ze	% en peso de t1233zd	% en peso de talco	Tamaño de celda, μm	Densidad, kg/m^3	K $\text{mW}/(\text{m-K})$	T _{masa fundida} $^{\circ}\text{C}$	Comentario
C2	6	2	0.5	100	65	25.5	130	Pocos huecos de expansión

15 Como se puede ver en la Tabla C2 anterior, el uso de una combinación de trans-HFO-1234ze y trans-HFO-1233zd en la que la cantidad de HFO-1233zd está por debajo de 3% no produce una espuma de baja densidad o una espuma con un factor k de menos de alrededor de 25 $\text{mW}/(\text{m-K})$ en las condiciones de extrusión de los Ejemplos 1-8.

Ejemplo 9 - Espuma de xps de trans-HFO-1234ze, trans-HFO1233zd y etanol

20 Se repite la formación de una espuma usando el equipo y los procedimientos de los Ejemplos 1-8, excepto que el agente de expansión usado se modifica para incluir 2% en peso de etanol como se indica en la Tabla 3 a continuación, y los resultados son los indicados:

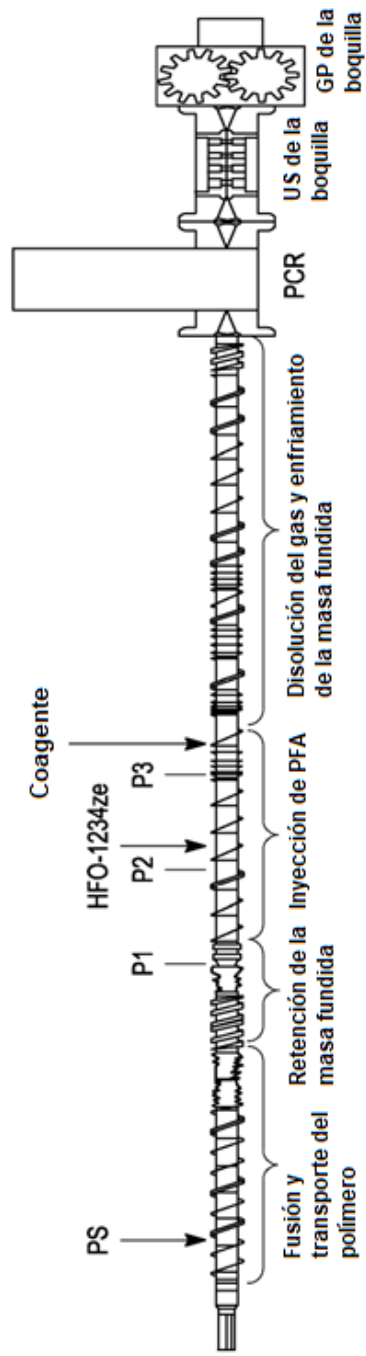
Tabla 3

% en peso de t1234ze	% en peso de t1233zd	% en peso de etanol	% en peso de talco	Tamaño de celda, μm	Densidad, kg/m^3	K $\text{mW}/(\text{m-K})$	T _{masa fundida} $^{\circ}\text{C}$	Estado de la espuma
6	4	2	0.5	60	37	20.3	120	Defectos superficiales

25 Como se puede ver en los resultados anteriores, se produce una espuma de XPS de baja densidad con un tamaño medio de celda de alrededor de 60 y buena conductividad térmica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición expandible que comprende a) resina expandible, que comprende poliestireno expandible; y (b) un agente de expansión que comprende (i) trans-HFO-1234ze en una cantidad de más de 3% en peso a menos de 8% en peso de la composición expandible; y (ii) más de 3% en peso de trans-1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno (trans-HCFO-1233zd) en la composición expandible, siempre que la concentración de los componentes (i) y (ii) juntos en la composición expandible no sea más de 15% de la composición expandible.
2. La composición expandible de la reivindicación 1, en la que la concentración de componente (i) y (ii) no es más de 12% en peso de la composición expandible.
- 10 3. La composición expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la cantidad de trans-HFO-1234ze es más de 4% en peso y no más de 7% en peso, e incluso más preferiblemente no más de 6% en peso, de la composición expandible.
- 15 4. La composición expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente de expansión total en la composición, incluido cualquier componente de coagente de expansión además de HFO-1234ze y HFO-1233zd, no es más de 15% de la composición expandible, más preferiblemente no más de 12% en peso de la composición expandible e incluso más preferiblemente no más de 10% en peso de la composición expandible.
- 20 5. Una composición expandible que comprende: (a) resina expandible, que comprende poliestireno expandible y (b) un agente de expansión que comprende (i) trans-HFO-1234ze en una cantidad no menos de 3% en peso pero no más de 6% en peso de la composición expandible; y (ii) trans-HCFO-1233zd en una cantidad no menos de 3% en peso y no más de 10%, siempre que la concentración de componente (i) y (ii) juntos en la composición expandible no sea menos de 8% en peso y no más de 14% de la composición expandible, e incluso más preferiblemente no más de 12% en peso de la composición expandible.
6. La composición expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina expandible consiste esencialmente en poliestireno expandible.
- 25 7. La composición expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la concentración de HFO-1234ze es igual o mayor que la concentración de HCFO-1233zd en la composición.
8. La composición expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el agente de expansión tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de no más de 1000, más preferiblemente no más de 500, e incluso más preferiblemente no más de 150, no más de 100 y aún más preferiblemente no más de 75.
- 30 9. La composición expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el agente de expansión tiene un potencial de agotamiento del ozono (ODP) de no más de 0.05, más preferiblemente no más de 0.02 e incluso más preferiblemente cero.
- 35 10. La composición expandible de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el agente de expansión comprende además uno o más haloalquenos distintos de trans-HFO-1234ze y trans-HCFO-1233zd, incluidos cis-HFO-1234ze y cis-HCFO-1233zd; hidrocarburos; hidrofluorocarbonos (HFCs); éteres; alcoholes; aldehídos; cetonas; formiato de metilo; ácido fórmico; agua; trans-1,2-dicloroetileno; dióxido de carbono y combinaciones de cualquiera de dos o más de estos, preferiblemente, en la que el agente de expansión comprende además uno o más alcoholes, preferiblemente uno o más alcoholes de C1-C4, e incluso más preferiblemente, metanol, etanol, propanol e isopropanol, lo más preferiblemente etanol; HFC-152a; éter dimetílico; acetona; uno o más hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos de C1-C4, e incluso más preferiblemente hidrocarburos de C4, siendo lo más preferiblemente isobuteno el preferido para ciertas realizaciones; CO₂; y agua.
- 40 11. Una espuma de celda cerrada obtenida a partir de la composición expandible de cualquier reivindicación anterior.
12. La espuma de la reivindicación 11, en la que la espuma es una espuma de poliestireno extruido.
- 45 13. La espuma de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en la que la espuma tiene un factor k (mW/(m-K)) de no más de 25, preferiblemente no más de 23, más preferiblemente no más de 20, cuando se mide a 4°C (40°F) a las 24 horas después de la producción, en la que el factor k se mide según la ASTM C518-10.
14. La espuma de la reivindicación 13, en la que la espuma tiene una densidad de no más de 50 kg/m³, preferiblemente no más de 45 Kg/m³, más preferiblemente no más de 40 Kg/m³.



Esquema del equipo de extrusión de 50 mm, mostrando la situación del reómetro (PCR) en línea y los sensores ultrasónicos (US de la boquilla), aguas arriba la bomba de engranajes (GP)

FIG. 1