



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 290 097**

(51) Int. Cl.:
C08J 9/14 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01272470 .4**

(86) Fecha de presentación : **29.11.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1353981**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

(54) Título: **Composiciones de agente de soplado que contienen hidrofluorocarbonos y un alcohol de bajo punto de ebullición y/o un compuesto carbonilo de bajo punto de ebullición.**

(30) Prioridad: **21.12.2000 US 257483 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

(73) Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

(72) Inventor/es: **Duffy, John, D. y**
Griffin, Warren, H.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Composiciones de agente de soplado que contienen hidrofluorocarbonos y un alcohol de bajo punto de ebullición y/o un compuesto carbonilo de bajo punto de ebullición.

La presente invención se refiere a una composición de agente de soplado que contiene un hidrofluorocarbono (HFC) que tiene un punto de ebullición igual o superior a 30°C, y menor que 120°C (HFC de bajo punto de ebullición de escala media), un HFC que tiene un punto de ebullición menor que 30°C (HFC de bajo punto de ebullición de escala baja), y por lo menos un componente seleccionado de alcoholes de bajo punto de ebullición y compuestos carbonilo de bajo punto de ebullición. La presente invención además se refiere a espumas poliméricas y al uso de dicha composición de agente de soplado para producir espumas poliméricas, y composiciones de polímero espumables que comprenden un polímero que tiene dichas composiciones de agente de soplado dispersadas en el mismo.

Los alcoholes de bajo punto de ebullición son componentes útiles en las composiciones de agente de soplado para preparar espumas poliméricas. El “alcohol de bajo punto de ebullición” y “LBA” son términos intercambiables en la presente, y se refieren a un alcohol que tiene un punto de ebullición menor que 120°C. Los LBA pueden plastificar un polímero (véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos n° 4.663.360 columna 12, líneas 50-52), que facilitando la expansión del polímero a presiones mas bajas que un polímero no plastificado. Además, los LBA tienden a mantener o incrementar los tamaños de celda de la espuma incluso a concentraciones relativamente altas, concentraciones en donde otros agentes de soplado tienden a actuar como nucleadores y reducir los tamaños de celda de la espuma. Como resultado, se pueden utilizar concentraciones relativamente altas de alcohol para reducir la densidad de la espuma sin reducir el tamaño de celda de la espuma. La reducción de la densidad sin reducir el tamaño de celda es un punto atractivo para preparar una espuma polimérica térmicamente aislante.

Desafortunadamente, los alcoholes presentan desventajas cuando se utilizan como agentes de soplado. Un alcohol puede reaccionar con componentes halogenados que están presentes en la espuma, tales como retardadores de la llama halogenados, produciendo un ácido corrosivo. El ácido tiende a corroer el equipo metálico. Además, los alcoholes pueden escapar hacia la atmósfera por lo que contribuyen indeseablemente a emisiones de compuestos orgánico volátiles (VOC).

Los compuestos carbonilo de bajo punto de ebullición, tales como cetonas y aldehídos, pueden facilitar la producción de una espuma polimérica de una forma similar a los alcoholes, pero hacen esto sin contribuir de forma significativa a la producción de ácido. El “compuesto carbonilo de bajo punto de ebullición” y “LBC” son términos intercambiables, y se refieren a un aldehído o cetona que tiene un punto de ebullición menor que 120°C. Desafortunadamente, los LBC residuales también pueden escapar hacia la atmósfera, por lo que contribuyen indeseablemente a emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC).

Los agentes de soplado que comprenden HFC están ganando popularidad ya que las reglamentaciones están fomentando el reemplazo de componentes de agente de soplado de hidrofluorocarbonos (CFC) y de clorofluorocarbonos (CFC), los cuales pueden contribuir al agotamiento de la capa de ozono. Los HFC tienen una conductividad térmica menor que la mayoría de los polímeros o agentes de soplado (distintos a los HCFC y CFC), de manera que los residuos de HFC en una espuma polimérica pueden reducir la conductividad térmica de la espuma.

Desafortunadamente, los HFC de bajo punto de ebullición de baja escala tienden a escaparse de la espuma polimérica, ocasionando así un incremento no deseable en la conductividad térmica de la espuma polimérica y emisiones orgánicas con el tiempo. La exploración de HFC de bajo punto de ebullición, de escala media, tal como 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) como agentes de soplado, esta en curso. Los HFC de bajo punto de ebullición de escala media también pueden reducir la conductividad térmica de la espuma polimérica y tienden a residir dentro de la espuma polimérica más tiempo que los HFC de bajo punto de ebullición de baja escala.

Es deseable una composición de agente de soplado que se beneficie de las ventajas de un LBA y/o compuesto LBC presentando incluso menos de los efectos dañinos del alcohol y/o compuesto carbonilo. Una composición de agente de soplado que además comprende HFC para reducir la conductividad térmica a través de una espuma polimérica, también es deseable, particularmente si un HFC de bajo punto de ebullición, de escala media reemplaza parcialmente a un HFC de bajo punto de ebullición de escala baja.

“Hidrofluorocarbono” y “HFC” son términos intercambiables y se refieren a un compuesto orgánico que contiene hidrógeno, carbono y flúor, estando el compuesto substancialmente libre de halógenos distintos al flúor.

“Punto de ebullición” se refiere al punto de ebullición a una presión de una atmósfera.

“Hidrofluorocarbono de bajo punto de ebullición, de escala media”, “HFC de bajo punto de ebullición de escala media”, y “MRLB HFC” son términos intercambiables y se refieren a un HFC que tiene un punto de ebullición igual o superior a 30°C y menor que 120°C.

“Hidrofluorocarbono de bajo punto de ebullición, de baja escala”, “HFC de bajo punto de ebullición, de baja escala”, y “LRLB HFC” son términos intercambiables y se refieren a un HFC que tiene un punto de ebullición menor que 30°C.

“Reciente” se refiere a un mes, preferiblemente una semana, de preferencia un día, más preferiblemente 1 hora, y muy preferiblemente inmediatamente después de la fabricación.

“LBA y/o LBC” significa “LBA, LBC, o LBA y LBC”.

Una espuma polimérica o composición de agente de soplado que esta “esencialmente exenta” de un componente o componentes especificados, se refiere a una espuma polimérica o composición de agente de soplado, respectivamente, que contiene 10% en peso (% p) o menor, de preferencia 5% en peso o menor, preferiblemente 1% en peso o menor, todavía más preferiblemente 0,5% en peso o menor, y lo más preferible 0% en peso del componente(s) especificado.

En primer aspecto, la presente invención es una composición de agente de soplado que comprende: (a) por lo menos un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición igual o mayor que 30°C y menor que 120°C; (b) por lo menos un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición menor que 30°C; y (c) por lo menos un componente seleccionado de alcoholes con un bajo punto de ebullición y compuestos carbonilo con un bajo punto de ebullición. Las realizaciones del primer aspecto incluyen composiciones que están esencialmente exentas de compuestos carbonilo con un bajo punto de ebullición y composiciones que contienen por lo menos uno de etanol, acetona y agentes de soplado adicionales. Una realización preferida del primer aspecto además comprende dióxido de carbono a una concentración menor que 50% en peso de la composición. Otra modalidad preferida del primer aspecto comprende 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, etanol y dióxido de carbono, en donde el dióxido de carbono es menos del 50% en peso de la composición.

En un segundo aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar una espuma polimérica, que comprende las etapas de: (a) formar una composición de polímero espumable a partir de un polímero y la composición de agente de soplado del primer aspecto; y (b) expandir dicha composición de polímero espumable a una espuma polimérica.

En un tercer aspecto, la presente invención es una espuma polimérica que comprende: (a) un polímero; (b) un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición igual o mayor que 30°C y menor que 120°C; (c) un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición menor que 30°C; y (d) por lo menos un componente seleccionado de alcoholes con un bajo punto de ebullición y compuestos carbonilo con un bajo punto de ebullición.

En cuarto aspecto, la presente invención es una composición de polímero espumable, que comprende un polímero que tiene una composición de agente de soplado del primer aspecto dispersada en el mismo.

De forma sorprendente, la baja conductividad térmica de la espuma y la facilidad de procesamiento asociados con una composición de agente de soplado que consiste en un LRLB HFC y un LBA y/o LBC se puede obtener reemplazando parcialmente por lo menos uno de LRLB HFC, LBA y LBC con MRLB HFC. Además, se puede obtener una conductividad térmica de espuma menor 90 días después de la formación reemplazando parcialmente por lo menos uno de LRLB HFC, LBA, y LBC con un MRLB HFC en la composición de agente de soplado de la espuma.

Las composiciones de agente de soplado de la presente invención son particularmente útiles para preparar una espuma polimérica térmicamente aislante.

Esta invención se refiere a una composición de agente de soplado que comprende por lo menos un MRLB HFC, por lo menos un LRLB HFC, y por lo menos un componente seleccionado de LBA y LBC.

Los LBA adecuados incluyen alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 5 carbonos (C₁-C₅) tales como metanol, etanol, n-propanol e isopropanol. Los LBA pueden o no ser anhídros, pero se prefiere que sean anhídros (conteniendo menos de 1% en peso (% p) de agua basado en el peso del alcohol). El LBA preferiblemente es etanol o isopropanol, más preferiblemente etanol anhídrido.

Los LBC adecuados incluyen cualquier cetona o aldehído que tenga un punto de ebullición menor que 120°C. Los LBC ilustrativos incluyen acetona, 2-butanona y acetaldehído.

La composición de agente de soplado puede estar exenta de LBA si esta presente un LBC, y puede estar exenta de LBC si esta presente un LBA, o puede contener tanto un LBA como un LBC. La concentración combinada de LBA y LBC, basándose en el peso de la composición de agente de soplado, es mayor que 0% en peso, de preferencia por lo menos 1% en peso, preferiblemente por lo menos 5% en peso, aun más preferiblemente por lo menos 10% en peso; y de forma típica 60% en peso o menor, preferiblemente 50% en peso o menor, más preferiblemente 40% en peso o menor, todavía más preferiblemente 20% en peso o menor. Las concentraciones de LBA y/o LBC mayores que 60% en peso tienden a plastificar con exceso el polímero, haciendo difícil el procesamiento y dan como resultado una estabilidad térmica inadecuada de la espuma polimérica.

Los MRLB HFC adecuados incluyen cualquier HFC que tenga un punto de ebullición igual o mayor que 30°C y menor que 120°C. Ejemplos de MRLB HFC adecuados incluyen compuestos alifáticos tales como HFC-365mfc, 1-fluorobutano, nonafluorociclopentano, perfluoro-2-metilbutano, 1-fluorohexano, perfluoro-2,3-dimetilbutano, perfluoro-1,2-dimetilciclobutano, perfluorohexano, perfluoroisohexano, perfluorociclohexano, perfluoroheptano, perfluoroetilciclohexano, perfluoro-1,3-dimetilciclohexano y perfluorooctano; así como compuestos aromáticos tales como fluorobenceno, 1,2-difluorobenceno; 1,4-difluorobenceno, 1,3-difluorobenceno; 1,3,5-trifluorobenceno; 1,2,4,5-tetrafluoro-

ES 2 290 097 T3

robenceno, 1,2,3,5-tetrafluorobenceno, 1,2,3,4-tetrafluorobenceno, pentafluorobenceno, hexafluorobenceno y 1-fluoro-3-(trifluorometil)benceno. El HFC-365mfc es particularmente deseable debido a su mayor disponibilidad y facilidad de uso. Los HFC aromáticos también pueden ser atractivos para preparar espumas poliméricas utilizando un polímero aromático si una compatibilidad mejorada entre el HFC y el polímero ayuda a retener el HFC en la espuma polimérica después de la formación. Una ventaja de los MLRB HFC que tienen sobre los LRLB HFC en general, es que permanecen de forma típica más tiempo dentro de la espuma polimérica. La retención del HFC es interesante para reducir los incrementos de conductividad térmica y emisiones orgánicas asociadas con el HFC que se escapa. Los MRLB HFC también son más fáciles de manipular que los LRLB HFC ya que estén en una fase condensada a presión atmosférica (760 mm de mercurio), por lo tanto no requieren de licuación durante el procedimiento de espumación.

Las composiciones de agente de soplado de la presente invención comprenden MRLB HFC en una concentración relativa al peso de la composición de agente de soplado mayor que 0% en peso, en general 10% en peso o más, más generalmente 5% en peso o más, mas todavía más generalmente 3% o más; y generalmente 40% en peso o menos, en general 60% en peso o menos, todavía más generalmente 80% en peso o menos, y generalmente 95% en peso o menos. A una concentración mayor que 95% en peso, el MRLB HFC plastificará en exceso el polímero haciendo la espumación difícil.

La composición de agente de soplado también comprende un LRLB HFC. El LRLB HFC actúa de forma típica tanto como un agente de soplado así como un aislante térmico en la espuma polimérica. Los LRLB HFC tienen bajas conductividades térmicas, similares a los MRLB HFC. Por tanto, el LRLB HFC residual en la espuma polimérica soplada ayuda a reducir la conductividad térmica de la espuma. Los residuos de LRLB HFC generalmente ocupan espacios de celdas, mientras que los residuos de MRLB HFC generalmente se condensan sobre o en las paredes de las celdas. Por tanto, los LRLB HFC generalmente son mas eficientes para reducir la conductividad térmica de la espuma polimérica que los MRLB HFC.

Los LRLB HFC adecuados incluyen fluoruro de metilo, difluorometano (HFC-32), perfluorometano, fluoruro de etilo (HFC-161); 1,1-difluoroetano (HFC-152a); 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 2,2-difluoropropano (HFC-272fb), 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb), y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa) y mezclas de los mismos. Un LRLB HFC preferido es HFC-134a.

La concentración del LRLB HFC en la composición de agente de soplado, con relación al peso total de la composición, es mayor que 0% en peso, por lo general igual o superior a 10% en peso, con mas frecuencia igual o superior a 15% en peso, todavía más frecuentemente igual o superior a 30% en peso y, lo más preferiblemente mayor que 50% en peso.

El límite de concentración superior de LRLB HFC depende principalmente del límite de solubilidad del LRLB HFC en el polímero. Las concentraciones que exceden el límite de solubilidad de un LRLB HFC en el polímero, junto con el resto de la composición de agente de soplado, dan como resultado una nucleación excesiva durante la expansión del polímero (soplado de la espuma). Un experto en la técnica puede determinar, sin experimentación indebida, un límite superior para un LRLB HFC en una composición de agente de soplado dada. La concentración del LRLB HFC es igual o inferior a 95% en peso (con relación al peso de la composición de agente de soplado), deseablemente igual o inferior a 80% en peso, de preferencia igual o inferior a 75% en peso, más preferiblemente igual o inferior a 60% en peso.

Preferiblemente, la composición de agente de soplado comprende por lo menos un agente de soplado adicional, aunque los agentes de soplado adicionales no son necesarios. Los agentes de soplado adicionales son útiles para reducir la densidad de la espuma. Una selección apropiada de los agentes de soplado adicionales puede incrementar los moles totales del agente de soplado sin reducir el tamaño de celda, incrementar la densidad y/o reducir la estabilidad dimensional.

Los agentes de soplado adicionales adecuados incluyen agentes de soplado inorgánicos y orgánicos, así como agentes de soplado químicos que se descomponen a agentes de soplado inorgánicos y/u orgánicos. Los agentes de soplado inorgánicos incluyen nitrógeno, argon, agua, aire y helio. Los agentes de soplado orgánicos incluyen dióxido de carbono (CO₂), éteres, compuestos hidrocarbonados alifáticos que tienen de 1 a 9 carbonos (C₁-C₉), compuestos hidrocarbonados alifáticos C₁-C₄ total y parcialmente halogenados. Los compuestos hidrocarbonados alifáticos incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano, y ciclopentano. Los agentes de soplado adicionales preferidos incluyen agua, CO₂, isobutano y ciclopentano. El agente de soplado adicional más preferido es CO₂.

En general, la concentración de cualquier agente de soplado adicional individual en una composición de agente de soplado esta por abajo del límite de solubilidad de ese agente de soplado en el polímero a una temperatura de procedimiento (de forma típica la temperatura de transición vítrea del polímero) y en presencia de toda la composición de agente de soplado. En general, los agentes de soplado adicionales comprenden 50% en peso o menos, 30% en peso o menos, incluso 10% en peso o menos de la composición de agente de soplado.

La suma de CO₂, MRLB HFC, LRLB HFC, LBA, LBC, y cualesquiera agentes de soplado adicionales representa el 100% en peso de la composición de agente de soplado.

ES 2 290 097 T3

Un ejemplo de una composición de agente de soplado preferida varía de 45 a 60% en peso de HFC-134a, 25 a 40% en peso de HFC-365mfc, 10 a 20% en peso de etanol y de 1 a 10% en peso de CO₂.

- La presente invención se refiere también al uso de una composición de agente de soplado que comprende un LBA y/o LBC, un MRLB HFC y un LRLB HFC para preparar composiciones de polímero espumables y espumas poliméricas.

Cualquier procedimiento de espuma soplada convencional es adecuado para preparar una espuma polimérica utilizando la composición de agente de soplado de esta invención. En general, se prepara una espuma polimérica plastificando un polímero incorporando en una composición de agente de soplado a una presión inicial para formar una composición espumable, exponiendo la composición espumable a una presión de espumación que es menor que la presión inicial, y dejando que la composición espumable se expanda hacia una espuma polimérica. De forma típica, la incorporación de la composición de agente de soplado a una concentración, relativa a partes en peso de la resina de polímero, de más de cero partes por 100 (pph), preferiblemente más de 5 pph; y de forma típica menos de 25 pph, preferiblemente menos de 20 pph, y más preferiblemente menos de 15 pph para formar una composición de polímero espumable. La utilización de mas de 25 pph de composición de agente de soplado puede producir espuma con una densidad y tamaño de celda no deseables.

Un procedimiento típico para formar una composición de polímero espumable incluye: (1) plastificar un polímero, calentándolo de forma típica a una temperatura de procesamiento a o por arriba de su temperatura de transición vítrea o temperatura de fusión, para formar un polímero plastificado; y (2) añadir una composición de agente de soplado al polímero plastificado a una presión inicial para formar una composición de polímero espumable. Añadir los componentes de la composición de agente de soplado individualmente o en cualquier combinación. Incorporar la composición de agente de soplado al polímero plastificado a través de un procedimiento discontinuo o continuo, utilizando un equipo convencional, tal como un extrusor o mezclador. La presión inicial es suficiente para evitar la expansión substancial de la composición espumable y para dispersar en general la composición de agente de soplado al polímero plastificado. La presión inicial usualmente es, aunque no necesariamente, mayor que la presión atmosférica.

Formar una espuma de la composición de polímero espumable ya sea reduciendo la presión alrededor de la composición espumable a una presión de espumación o transportando la composición espumable a una zona de espumación a una presión de espumación. La presión de espumación es menor que la presión inicial y puede estar por encima o por debajo de la presión atmosférica, pero de forma típica esta a presión atmosférica. Los agentes de soplado en la composición de agente de soplado se expanden a la presión de espumación, expandiendo la composición de polímero espumable a una espuma polimérica.

El enfriamiento de una composición espumable plastificada con calor por debajo de la temperatura de procesamiento antes de exponer la composición espumable a la presión de espumación, es útil para optimizar las propiedades de la espuma. Enfriar la composición espumable en una extrusora u otro dispositivo de mezclado o en cambiadores térmicos separados.

Un experto en la técnica reconoce que existen muchas variaciones del procedimiento general, así como de otras formas para preparar la espuma polimérica que sea adecuada para los propósitos de la presente invención. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 4.323.528 describe un procedimiento para hacer espumas poliméricas por medio de un procedimiento de extrusión de acumulación. El procedimiento comprende: (1) mezclar un material termoplástico y una composición de agente de soplado para formar una composición de polímero espumable; (2) extrudir la composición de polímero espumable en una zona de mantenimiento mantenida a una temperatura y presión que evitan la espumación de la composición de polímero espumable, teniendo la zona de mantenimiento una boquilla que define una abertura de orificio en una zona de presión más baja y una compuerta que se puede abrir cerrando el orificio la boquilla; (3) abrir periódicamente la compuerta; (4) aplicar presión mecánica substancial y concurrentemente con (3) por medio de un vástago móvil sobre la composición de polímero espumable para expulsarla de la zona de soporte a través del orificio de la boquilla hacia la zona de presión mas baja, y (5) permitir que la composición de polímero espumable expulsada se expanda para formar una espuma polimérica en la zona de presión mas baja.

Los polímeros adecuados para utilizarse en la presente invención incluyen polímeros termoplásticos. Los polímeros termoplásticos incluyen aquellos seleccionados de un grupo consistente en polímeros de vinilo aromático tales como poliestireno; polímeros de vinilo aromático modificados con caucho tales como poliestireno de alto impacto (HIPS); copolímeros de vinilo aromático tales como estireno/acrilonitrilo o estireno/butadieno; polímeros y copolímeros de vinilo aromático hidrogenados tales como copolímeros de poliestireno hidrogenado y de estireno/butadieno hidrogenados; homopolímeros de alfa-olefina tales como polietileno de baja densidad, polietileno y polipropileno de alta densidad; polietileno de baja densidad lineal (un copolímero de etileno/octeno-1) y otros copolímeros de etileno con un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizable, tal como una alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono; copolímeros de propileno con un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizable, tal como una alfa-olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, copolímeros de etileno con un monómero de vinilo aromático, tales como interpolímeros de etileno/estireno; copolímeros de etileno/propileno; copolímeros de etileno con alcano tal como un copolímero de etileno/hexano; poliuretanos termoplásticos (TPU); y mezclas o combinaciones de los mismos, especialmente mezclas de poliestireno y un interpolímero de etileno/estireno.

ES 2 290 097 T3

Otros polímeros adecuados incluyen poli(cloruro de vinilo), policarbonatos, poliamidas, poliimidas, poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno), copolímeros de poliéster y poliésteres modificados tales como poli(tereftalato de etilenglicol) (PETG), resinas de fenol-formaldehído, poliuretanos termoplásticos (TPU), polisacáridos biodegradables tales como almidón y polímeros y copolímeros de poli(ácido láctico).

Preferiblemente, el polímero es polietileno (PE), poliestireno (PS), polipropileno (PP), una mezcla de PS y un interpolímero de etileno/estireno (ESI), una mezcla de ESI y PE, una mezcla de ESI y PP, una mezcla de PS, PE y ESI, o una mezcla de ESI con cualquiera de uno o más de poliolefina o copolímeros de etileno/alfa-olefina, terpolímeros o interpolímeros producidos utilizando un catalizador de metaloceno o un catalizador de geometría restringida (tales como los catalizadores INSITE™ de The Dow Chemical Company, INSITE es una marca comercial de The Dow Chemical Company).

Los aditivos adicionales, tales como aquellos utilizados corrientemente para preparar espumas poliméricas, pueden ser incluidos en la composición espumable. El aditivo adicional puede incluir pigmentos, modificadores de viscosidad, retardadores de la llama, bloqueadores de radiación infrarroja (por ejemplo, negro de humo y grafito), agentes de nucleación, modificadores de penetración y auxiliares de extrusión. De manera interesante, la inclusión de agentes de nucleación no es necesaria para preparar la espuma polimérica utilizando composiciones de agente de soplado de la presente invención.

La presente invención se refiere además a una espuma polimérica que comprende un polímero, un MRLB HFC, un LRLB HFC y un LBA y/o LBC. De forma típica, una espuma polimérica contiene residuos del agente de soplado utilizado en su fabricación. Sin embargo, los agentes de soplado tienden a escaparse de la espuma polimérica y el aire tiende a penetrar en la espuma polimérica con el tiempo. Por lo tanto, preferiblemente caracterizar una espuma polimérica dentro del marco de tiempo establecido como “reciente”, lo más preferiblemente inmediatamente después de la fabricación, para asegurar que los agentes de soplado no se han escapado y el aire no haya contaminado la espuma. Una espuma polimérica además puede contener agentes de soplado adicionales, tales como CO₂, cuando se incluyen en la composición de agente de soplado utilizada para hacer la espuma. Se puede identificar la presencia de residuos de agente de soplado utilizando técnicas analíticas convencionales, tales como cromatografía de gases.

Las espumas poliméricas de la presente invención pueden tener cualquier configuración física conocida en la técnica, tal como lamina, barra, plancha o hebras y/o laminas paralelas, unidas. La espuma es preferiblemente una plancha, más preferiblemente una plancha que tiene una sección transversal de 30 cm cuadrados (cm²) o más y un espesor transversal en una dimensión menor que 6,4 mm o más, más preferiblemente 9,5 mm o más, y todavía más preferiblemente 12,7 mm o más. Es posible una espuma polimérica que tenga una dimensión menor que hasta 200 mm. El límite superior para la dimensión menor está limitado por las limitaciones del equipo de espumación. Dado que el equipo es suficientemente grande, es posible una dimensión menor superior a 200 mm.

Las espumas poliméricas de la presente invención tienen preferiblemente una densidad de 10 kilogramos por metro cúbico (kg/m³) o más, normalmente 25 kg/m³ o más; y normalmente 100 kg/m³ o menos, más frecuentemente 45 kg/m³ o menos. Las espumas poliméricas que tienen una densidad por debajo de 10 kg/m³ generalmente carecen de una integridad estructural deseada. Las espumas poliméricas de la presente invención puede tener una densidad de hasta, pero no incluyendo, la de una combinación del polímero y aditivos utilizados para preparar la espuma.

La espuma polimérica de la presente invención puede ser de celda abierta (mayor que 20% de celdas abiertas) o de celda cerrada (menos de 20% de celdas abiertas), pero se prefiere la espuma que tiene menos de 10% de contenido de celdas abiertas o mayor que 90% de celdas cerradas, ya que en general tiene una conductividad térmica mas baja. Se puede determinar el porcentaje de celda abierta de acuerdo con la norma ASTM D2856-A. De forma típica, una espuma polimérica de la presente invención tiene una conductividad térmica 60 días después de su preparación, preferiblemente 90 días después de la preparación (determinada de acuerdo con la norma ASTM C-518-98, utilizando una temperatura de muestra de 24°C) menor que 35 milivatios por metro · Kelvin (mW/m·K), preferiblemente 30 mW/m·K o menor.

Las espumas poliméricas de la presente invención tienen un tamaño de celda promedio mayor que 0,05 mm, preferiblemente mayor que 0,075 mm, más preferiblemente mayor que 0,1 mm y menor que 2 mm, preferiblemente menor que 1,2 mm. Para la determinación del tamaño de celda promedio se utiliza la norma ATSM D3576 con las siguientes modificaciones: (1) formar una imagen de una espuma utilizando microscopia óptica o electrónica en lugar de proyectar la imagen en una pantalla; y (2) trazar una línea de longitud conocida que se extiende a mas de 15 celdas en lugar de trazar una línea de 30 mm.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención pero sin limitar el alcance de la misma.

Ejemplo Comparativo (Ej. Comp.) A y Ejemplo 1 (Ej.)

Añadir 100 partes en peso de PS (resina PS F168 de The Dow Chemical Company, peso molecular promedio en peso 168.000) junto con 1,2 partes por cien (pph) de hexabromociclododecano (HBCD), 0,15 pph de pirofosfato tetrasódico (STP), 0,15 pph de estearato de bario, 0,15 pph de concentrado de azul (20% en peso de ftalocianina de cobre en PS en peso de concentrado) y 0,2 pph de PE 2247a de baja densidad lineal (de The Dow Chemical Company) a una extrusora de husillo sencillo de 64 mm y calentar a 200°C para hacer una mezcla fundida. Determinar las pph en base al peso de PS.

ES 2 290 097 T3

Para el Ejemplo Comparativo A, añadir una composición de agente de soplado que consiste en 73% en peso de HFC-134a, 19% en peso de etanol anhidro y 8% en peso de CO₂ (en donde el porcentaje en peso se refiere al total del peso de la composición de agente de soplado) a la mezcla fundida a una presión inicial de 14,5 megapascals (MPa) para formar una composición de polímero espumable. La cantidad total de agente de soplado en el Ejemplo Comparativo A es de 8,54 pph en base al peso de PS, o 0,12 moles por 100 g de PS (mol/100 g PS).

Para el Ejemplo 1, añadir una composición de agente de soplado que consiste en 60% en peso de HFC-134a, 16% en peso de etanol anhidro, 8% en peso de CO₂ y 16% en peso de HFC-365mfc (en donde el porcentaje en peso se refiere al peso total de la composición de agente de soplado) a la mezcla fundida a una presión inicial de 13,2 MPa para formar una composición de polímero espumable. La cantidad total de agente de soplado en el Ejemplo 1 es de 8,86 pph tomando como base el peso de PS, o 0,12 moles/100 g PS.

Tanto para el Ejemplo Comparativo A como para el Ejemplo 1, se hace pasar la composición de polímero espumable a través de una serie de intercambiadores de calor para enfriar la composición de polímero espumable hasta aproximadamente 125°C. Expandir la composición de polímero espumable a través de una boquilla ranurada (anchura de 50 mm con un hueco de 2 mm) a una zona a presión atmosférica. Configurar la espuma expandida en planchas con un espesor de aproximadamente 30 mm y una anchura de 200 mm.

La Tabla 1 contiene valores de densidad y de conductividad térmica así como la concentración de agente de soplado residual tanto para el Ejemplo Comparativo A como para el Ejemplo 1. Medir la densidad de la espuma, después de la remoción de las pieles o cubiertas de espuma, de acuerdo con la norma ASTM D-1622-98. Medir la conductividad térmica en el Ejemplo Comparativo A y Ejemplo 1 inmediatamente después de la fabricación (lambda reciente) y 90 días después de la fabricación (lambda 90 días) de acuerdo con la norma ASTM C158-98 (a 24°C).

Medir la concentración del agente de soplado residual utilizando cromatografía de gases con detección selectiva de masas (GC/MSD). Preparar la muestra para GC/MSD disolviendo entre 0,46 y 0,54 gramos de una espuma, en un vial que contiene 5 miligramos de tetrahidrofurano. Añadir 10 miligramos de metanol para precipitar el polímero. Inyectar el sobrenadante de THF/metanol directamente a un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 589011 equipado con un detector selectivo de masas Hewlett-Packard 5971A. Utilizar una columna DB-5 (J & W Scientific Company, 30 metros por 0,25 mm de diámetro con 0,25 micrómetros de espesor de revestimiento). Las configuraciones del aparato son: presión de columna (3,44 x 10⁴ Pa), lavado de muestra (2), bombas de muestra (4), viscosidad (0), disolvente A (2), disolvente B (2), purga B (apagada), temperatura de detector (260°C), temperatura de inyector (260°C), equilibrado del horno (0,50 minutos), programa del horno (50°C durante 2 minutos luego aumento de 15°C/minuto hasta 65°C y mantener durante 2 minutos). Las configuraciones del detector son: retraso de disolvente (0), EM absoluto (1360), masa baja (35), masa alta (100), desplazamiento de EMV (0), muestreo (2), barridos/segundo (10,2), tensión (1360), umbral (150). Verificar la masa de ion 83 para HFC-134a, la masa de ion 65 para HFC-364mfc y la masa de ion 43 para etanol.

Este procedimiento no detecta (ND) CO₂, de manera que ningún valor de CO₂ se encuentra en la Tabla 1. Medir la concentración del agente de soplado residual en los días 125-130 después de la fabricación. Se espera que esencialmente todo el CO₂ se escape de las espumas antes de medir las concentraciones residuales del agente de espumación.

La densidad de la espuma esta en kilogramos por metro cúbico (kg/m³). Los valores de pph en la Tabla 1 son relativos al peso de la resina de PS. Las conductividades térmicas esté en milivatios por metro · Kelvin (mW/m·K).

TABLA 1

Medida	Unidades	Ej. Comp. A	Ej. 1
Densidad de espuma	Kg/m ³	39,1	37,3
HFC-134a residual	pph	4,37	3,75
HFC-365mfc residual	pph	0,00	1,11
Etanol residual	pph	0,00	0,00
CO ₂ residual	pph	ND	ND
Agente de soplado total residual	pph	4,37	4,86
% total de agente de soplado restante	%	51	55
Lambda reciente	mW/m·K	21,5	21,6
Lambda 90 días	mW/m·K	27,8	27,4

ES 2 290 097 T3

Una comparación del Ejemplo 1 con el Ejemplo Comparativo A ilustra que la conductividad térmica no se ve significativamente afectada en la espuma de PS al reducir el etanol y HFC-134a e incluir HFC-365mfc en una composición de agente de soplado utilizada para preparar la espuma de PS. Al mismo tiempo, el Ejemplo 1 demuestra mas agente de soplado residual que el Ejemplo Comparativo B, ilustrando una retención mejorada de la composición agente de soplado y, por tanto, menos emisiones de agente de soplado con la formulación de agente de soplado y HFC-365mfc con respecto a la formulación de agente de soplado exenta de HFC-365mfc.

El Ejemplo 1 además ilustra que HFC-365mfc permanece en una espuma de PS más tiempo que el HFC-134a. El 83% del HFC-365mfc en la composición de agente de soplado permanece en la espuma después de 125 días, comparado con un 71% del HFC-134a.

Ejemplo Comparativo B y Ejemplos 2-6

Preparar el Ejemplo Comparativo B y los Ejemplos 2-6 de una forma similar al Ejemplo Comparativo A y al Ejemplo 1, excepto que se utilizan composiciones de agente de soplado y presiones de adición de agente de soplado como se establece en la Tabla 2. El Ejemplo Comparativo A esta exento de HFC-365mfc y los Ejemplos 2-6 incluyen HFC-365mfc como sustituto parcial para HFC-134a, etanol y agua.

Las concentraciones de agente de soplado estén en porcentaje en peso con relación al peso de PS (los valores entre paréntesis son relativos al peso total del agente de soplado). La presión inicial esta en MPa. La concentración total del agente de soplado esta en pph con respecto al peso de la resina PS y en moles por 100 gramos de PS (moles/100 g PS).

TABLA 2

Medida	Ej. Comp. B	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
HFC-134a, en %/p	6,15 (66)	5,40 (55)	4,77 (47)	5,28 (59)	4,79 (49)	4,76 (47)
HFC-365mfc, en %/p	0,00 (0)	1,77 (18)	2,65 (26)	1,34 (15)	2,66 (27)	3,09 (30)
Etanol, en %/p	2,23 (24)	1,77 (18)	1,77 (18)	1,43 (16)	1,42 (15)	1,41 (14)
CO ₂ , en %/p	0,71 (8)	0,71 (7)	0,71 (7)	0,72 (8)	0,71 (7)	0,71 (7)
Agua, en %/p	0,19 (2)	0,16 (2)	0,17 (2)	0,16 (2)	0,16 (2)	0,16 (2)
Concentración total de agente de soplado (en pph)	9,28	9,81	10,07	8,93	9,74	10,13
(en moles/g PS)	0,15	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14
Presión inicial (MPa)	10,8	12,1	14,9	12,9	11,6	10,9

Medir la densidad de la espuma, lambda reciente y lambda de 90 días como en el Ejemplo 1. Medir también que cantidad de agente de soplado permanece en las espumas entre los días 124 y 128 después de la fabricación (ver Cuadro 3 y cuantos días para cada espuma). La Tabla 3 contiene estos valores para el Ejemplo Comparativo B y los Ejemplos 2-6. Determinar las concentraciones de agente de soplado residual como en el Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo 1. El CO₂ no es detectable, ni el agua, cuando se mide el agente de soplado residual. Para determinar la concentración total del agente de soplado en la Tabla 3, suponer que tanto el CO₂ como el agua han escapado de las espumas.

La densidad de la espuma esta en kg/m³ (los valores que estén entre paréntesis son pcf). Las concentraciones estén en porcentaje en peso con relación a la resina de PS, las conductividades térmicas están en mW/m·K. El agente de soplado total esta en pph con relación al peso de la resina de PS.

ES 2 290 097 T3

TABLA 3

Medida	Ej. Comp. B	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Densidad de espuma en kg/m ³ (pfc)	34,0 (2,12)	34,6 (2,16)	34,5 (2,15)	37,2 (2,32)	36,2 (2,26)	36,4 (2,27)
Días antes de la prueba	128	125	126	124	126	125
HFC-134a residual en % p	4,35	3,97	3,29	3,86	3,78	3,49
HFC-365mfc residual en % p	0,00	1,56	2,05	1,23	2,30	2,47
Etanol residual, en % p	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂ residual, en % p	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Agua residual, en % p	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Agente de soplado total residual en pph	4,35	5,53	5,34	5,09	6,08	5,96
% HFC-134a restante	71	74	69	73	79	73
% HFC-365 mfc restante	--	88	77	92	86	80
% total de agente de soplado restante	47	56	53	57	62	59
Lambda reciente en mW/m·K	21,8	22,3	21,9	22,0	21,5	22,5
Lambda 90 días en mW/m·K	28,4	27,7	27,5	27,5	27,3	27,3

Los Ejemplos 2-6 ilustran que reemplazando parcialmente HFC-134a, etanol, CO₂ y agua por HFC-365mfc en una composición de agente de soplado para la espuma de poliestireno puede tanto reducir el valor lambda de 90 días como incrementar la composición de agente de soplado que permanece en la espuma.

Los Ejemplos 2-6 además ilustran que HFC-365mfc se escapa de la espuma polimérica a un grado mas bajo que HFC-134a.

Cabe esperar ventajas similares después de reemplazar otros LRLB HFC, LBA y LBC en las composiciones de agente de soplado y cuando se preparan espumas a partir de polímeros distintos a PS.

Ejemplo Comparativo C y Ejemplo 7

Fundir 100 pph de la resina PS (resina XZ40 PS de The Dow Chemical Company) en una extrusora de husillo sencillo de 50 mm a 200°C junto 2,8 partes por 100 (pph) de hexabromociclododecano, 0,15 pph de concentrado de ftalocianina de cobre (20% en peso de ftalocianina de cobre en la resina PS), 0,2 pph de estearato de bario, 0,4 pph de polietileno de baja densidad lineal (DOWLEX® 2247A, DOWLEX es una marca comercial de The Dow Chemical Company) y 0,15 pph de pirofosfato tetrasódico para formar una masa fundida de polímero. Todos los valores de pph se refieren al peso de la resina PS. La resina XZ40 PS es una mezcla que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 151.000; una polidispersidad (M_w/M_n) de 3,1; y un índice de flujo de la masa fundida (MFI) de 33 gramos por 10 minutos (g/10 minutos). Determinar el MFI utilizando la norma ASTM D-1238 (190°C, carga de 5 kg).

Injectar una composición de agente de soplado (véase más adelante) en la masa fundida de polímero a una presión de 16,4 megapascuales (MPa) y mezclar para formar una composición de polímero espumable. Enfriar a 125°C y extrudir la composición de polímero espumable a través de una boquilla ranurada (anchura 50 mm con una abertura

ES 2 290 097 T3

de 0,8 mm) hasta presión atmosférica para formar una espuma polimérica con un grosor de 30 mm y una anchura de 180 mm.

En la Tabla 4 se aprecia la composición de agente de soplado (en porcentaje en peso con respecto al peso de la resina PS y, entre paréntesis, con respecto al peso total del agente de soplado) y los parámetros de espuma resultantes para el Ejemplo Comparativo C y el Ejemplo 7.

TABLA 4

Medida	Ej. Comp. C	Ej. 7
Concentración de HFC-245a en % p	2,8 (38)	3,0 (33)
Concentración de HFC-365mfc en % p	0 (0)	2,5 (28)
Concentración de etanol en % p	1,4 (19)	1,0 (11)
CO ₂ en % p	3,2 (43)	2,5 (28)
Agente de soplado total en pph con Relación al peso de PS	7,4	9
Agente de soplado total en moles/100 g de PS	0,12	0,12
Densidad en kg/m ³	33	34
Tamaño de celda en mm	0,3	0,3
Lambda* 90 días, en mW/m·K	33	31

* Determinar los valores de lambda para el Ejemplo Comparativo C y el Ejemplo 7 de acuerdo con el procedimiento normalizado EN 28301 utilizando una temperatura de muestra de 10°C.

El Ejemplo 7 ilustra que reemplazando parcialmente el CO₂, etanol y un LRLB HFC (HFC-245fa) por un MRLB HFC (HFC-365mfc), manteniendo el total los moles del agente de soplado constante, se puede reducir la conductividad térmica de una espuma 90 días después de la fabricación.

Cabe esperar resultados similares a los de los Ejemplos 1-7 cuando se utilizan otros polímeros, composiciones de agentes de soplado y aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de agente de soplado que comprende:

- (a) por lo menos un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición igual o mayor que 30°C y menor que 120°C;
- (b) por lo menos un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición menor que 30°C; y
- (c) por lo menos un componente seleccionado de alcoholes con un bajo punto de ebullición y compuestos carbonilo con un bajo punto de ebullición.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición esta esencialmente exenta de compuestos carbonilo con un bajo punto de ebullición.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el alcohol con un bajo punto de ebullición es etanol.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto carbonilo con un bajo punto de ebullición es acetona.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además por lo menos un agente de soplado adicional seleccionado de un grupo que consiste en dióxido de carbono, nitrógeno, argon, agua, aire, helio, éteres, metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, ciclobutano y ciclopentano; comprendiendo el(los) agente(s) de soplado adicional(es) 50% o menos de la composición de agente de soplado.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además dióxido de carbono, siendo dicho dióxido de carbono 50% en peso o menos de la composición de agente de soplado.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que (a) es 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que (b) es 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

9. La composición de agente de soplado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además agua.

10. La composición de agente de soplado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que por lo menos uno de (a) es 1,1,1,3,3-pentafluorobutano; por lo menos uno de (b) es 1,1,1,2-tetrafluoroetano; y por lo menos uno de (c) es etanol.

11. La composición de agente de soplado de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende además 50% en peso o menos de dióxido de carbono, tomando como base el peso de la composición del agente de soplado.

12. Un procedimiento para producir una espuma polimérica que comprende las etapas de:

- (a) formar una composición de polímero espumable a partir de un polímero y la composición de agente de soplado de la reivindicación 1; y
- (b) expandir dicha composición de polímero espumable a una espuma polimérica.

13. Una espuma polimérica que comprende:

- (a) un polímero;
- (b) un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición igual o mayor que 30°C y menor que 120°C;
- (c) un hidrofluorocarbono que tiene un punto de ebullición menor que 30°C; y
- (d) por lo menos un componente seleccionado de alcoholes con un bajo punto de ebullición y compuestos carbonilo con un bajo punto de ebullición.

14. La espuma polimérica de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el polímero se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, polipropileno, polietileno, policarbonato y poliéster.

15. La espuma polimérica de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el polímero es poliestireno.

16. La espuma polimérica de acuerdo con la reivindicación 13, en la que la espuma polimérica tiene más de 90% de celdas abiertas de acuerdo con la norma ASTM de 2856-A.

ES 2 290 097 T3

17. La espuma polimérica de acuerdo con la reivindicación 13, en la que la espuma polimérica tiene una conductividad térmica menor que 35 milivatios por metro-Kelvin, 90 días después de la preparación, como se determina por la norma ASTM C-518-98 utilizando una temperatura de muestra de 24°C.

- 5 18. Una composición de polímero espumable que comprende un polímero que tiene una composición de agente de soplado de la reivindicación 1 dispersado en la misma.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65