

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-516352

(P2004-516352A)

(43) 公表日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8J 9/14	CO8J 9/14 CER	4FO74
CO8K 3/00	CO8J 9/14 CEZ	4J002
CO8L 101/00	CO8K 3/00	
	CO8L 101/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2002-552059 (P2002-552059)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド
(86) (22) 出願日	平成13年11月29日 (2001.11.29)		
(85) 翻訳文提出日	平成15年6月18日 (2003.6.18)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/045091		アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ワシントン ストリート, 1790 ビルディング
(87) 国際公開番号	W02002/050173	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成14年6月27日 (2002.6.27)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	60/257,482	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成12年12月21日 (2000.12.21)	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 常態では液体のヒドロフルオロカーボンと二酸化炭素を含む発泡剤組成物及びポリマーフォーム

(57) 【要約】

本発明は、沸点が14 以上かつ120 未満であるヒドロフルオロカーボン及び二酸化炭素を含む、ポリマーフォーム用の発泡剤組成物に関する。本発明はまた、そのような発泡剤組成物を用いるポリマーフォームの製造方法、そのような発泡剤を含む発泡性ポリマー組成物、並びにそのような発泡剤組成物を含むポリマーフォームに関する。好適な発泡剤の組み合わせは、(a) 他の低沸点エーテル及び炭化水素を本質的に含まない、沸点が30 ~ 120 である少なくとも1種のヒドロフルオロカーボン及び二酸化炭素を含む組成物、(b) 50%より多くの二酸化炭素及び沸点が14 以上かつ120 未満の少なくとも1種のヒドロフルオロカーボンを含む組成物、並びに(c) 二酸化炭素及び沸点が14 以上かつ120 未満の1種のヒドロフルオロカーボン、を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 二酸化炭素、及び
 (b) 沸点が 30 以上かつ 120 よりも低い少なくとも 1 種のヒドロフルオロカーボン、
 を含み、(b) 以外の低沸点炭化水素及び低沸点エーテルを本質的に含まない発泡剤組成物。

【請求項 2】

(a) 二酸化炭素、及び
 (b) 沸点が 30 以上かつ 120 よりも低い少なくとも 1 種のヒドロフルオロカーボン、
 を含み、50 wt % 以上が二酸化炭素であり、ASTM 法により測定して低連続気泡含有量及び改良されたスキン品質を有するポリマーフォームを形成するに十分な量の (b) が存在する、発泡剤組成物。 10

【請求項 3】

1 気圧における沸点が 120 より低いアルコールおよび水より選ばれる少なくとも 1 種の追加発泡剤をさらに含む、請求項 1 記載の発泡剤組成物。

【請求項 4】

1 種のヒドロフルオロカーボンのみを含む、請求項 1 又は 2 記載の発泡剤組成物。

【請求項 5】

沸点が 14 より低い少なくとも 1 種のヒドロフルオロカーボンをさらに含む、請求項 2 記載の発泡剤組成物。 20

【請求項 6】

(c) 沸点が 14 より低い少なくとも 1 種のヒドロフルオロカーボン、及び
 (d) 水、アルコール、ケトン及びアルデヒドより選ばれる少なくとも 1 種の追加発泡剤、ここで前記アルコール、ケトン及びアルデヒドはその沸点が 120 よりも低いものである、
 をさらに含む、請求項 2 記載の発泡剤組成物。

【請求項 7】

(b) が 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンであり、(c) が 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタンもしくは 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパンであり、(d) がエタノールである、請求項 6 記載の発泡剤組成物。 30

【請求項 8】

沸点が 14 以上かつ 120 未満の 1 種のヒドロフルオロカーボン及び二酸化炭素から本質的になる発泡剤組成物。

【請求項 9】

前記二酸化炭素が液化二酸化炭素である、請求項 1、2 又は 8 記載の発泡剤組成物。

【請求項 10】

ヒドロフルオロカーボンが 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンである、請求項 1、2 又は 8 記載の発泡剤組成物。 40

【請求項 11】

ヒドロフルオロカーボンの濃度が発泡剤組成物の質量を基準として 30 wt % 以上 70 % 以下である、請求項 1、2 又は 8 記載の発泡剤組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の発泡剤組成物を用いて、ポリマーフォームを形成するに適した方法で発泡性組成物を発泡させることを含むポリマーフォームの製造方法。

【請求項 13】

(a) 内部に気泡を有するポリマー、
 (b) 二酸化炭素、及び
 (c) 沸点が 30 以上かつ 120 よりも低い少なくとも 1 種のヒドロフルオロカーボン 50

ン、

を含み、(b)及び(c)の少なくとも一部が前記気泡内に残留しており、ヒドロフルオロカーボン以外の低沸点炭化水素もしくは低沸点エーテルを本質的に含まないポリマーフォーム。

【請求項14】

ヒドロフルオロカーボンが1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンである、請求項13記載のポリマーフォーム。

【請求項15】

カーボンブラック、グラファイト、金、アルミニウム、および二酸化チタンより選ばれる赤外線ブロッカーをポリマー中に分散して含む、請求項13記載のポリマーフォーム。

10

【請求項16】

(a)内部に気泡を有するポリマー、
(b)二酸化炭素、
(c)沸点が140以上かつ120よりも低い少なくとも1種のヒドロフルオロカーボン、

(d)沸点が140未満の少なくとも1種のヒドロフルオロカーボン、
(e)水、アルコール、ケトン及びアルデヒドより選ばれる少なくとも1種の追加発泡剤、ここで前記アルコール、ケトン及びアルデヒドはその沸点が120よりも低いものである、及び

(f)カーボンブラック、グラファイト、金、アルミニウム、および二酸化チタンより選ばれる赤外線ブロッカー
を含み、(b)、(c)、(d)及び(e)の少なくとも一部が前記気泡内に残留しており、(f)が前記ポリマー中に分散しているポリマーフォーム。

20

【請求項17】

(c)が1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンである、請求項16記載のポリマーフォーム。

【請求項18】

請求項1~11のいずれか1項に記載の発泡剤組成物を内部に分散して有する熱可塑性ポリマーを含む発泡性組成物。

【請求項19】

沸点が140以上のヒドロフルオロカーボン及び二酸化炭素を含む発泡剤組成物並びに赤外線ブロッカーを内部に分散して有する熱可塑性ポリマーを含む発泡性組成物。

30

【請求項20】

前記赤外線ブロッカーがカーボンブラック及びグラファイトから選ばれる、請求項19記載の発泡性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、二酸化炭素(CO₂)及び常態では液体のヒドロフルオロカーボン(HFC)を含む発泡剤組成物、ポリマーおよびそのような発泡剤組成物を含む発泡性ポリマー組成物、ポリマーフォームを製造するためのそのような組成物の使用、並びにこの発泡剤組成物の残留物を含むポリマーフォームに関する。常態では液体のHFCは、1気圧において140以上、好ましくは300以上、かつ120未満の沸点を有する。

40

【0002】

CO₂は、揮発性有機化合物(VOC)を放出せず、地球のオゾン層への危険性がほとんどないため好ましい発泡剤である。しかしながら、単一の発泡剤としてCO₂を用いて製造したポリマーフォームは、連続気泡の率が高く、気泡サイズが小さく、特に断熱用途に望ましいものよりも熱伝導性が高いという傾向がある。さらに、カーボンブラックのような赤外線ブロッカーを有するポリマーフォームは、発泡剤としてCO₂のみを用いては製造困難である。

【0003】

50

ヒドロフルオロカーボン（HFC）も、特に断熱ポリマーフォームの製造用の好ましい発泡剤成分である。HFCは、オゾン枯渇の原因となるヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）及びクロロフルオロカーボン（CFC）の代替物としてますます望ましいものとなっている。CO₂と同様に、HFCも地球のオゾン層にほとんど危険性がない。さらに、HFCはほとんどのポリマーもしくは発泡剤（HCFC及びCFC以外）よりも熱伝導性が低く、従ってポリマーフォーム中のHFC残留物はフォームの熱伝導性を低下させることができる。

【0004】

典型的には、発泡剤組成物中のHFCは14 以下の沸点を有する（HFC（g））。不幸にも、HFC（g）はポリマーフォームから透過し、大気中に流出する。これはフォームの熱伝導性を高め、有機物を放出することになる。

10

【0005】

発泡剤の分野において、環境に安全でありかつ断熱性ポリマーフォームを与える組成物の要求がある。好ましくは、この組成物はHFC（g）よりも長くポリマーフォーム中に残留し、HFC（g）を用いた場合の熱伝導性の増加及び有機物発生レベルを抑制するHFCを含む。より好ましくは、この組成物はCO₂及びHFCを含む。

【0006】

「ヒドロフルオロカーボン」及び「HFC」は相互に用いられる用語であり、水素、炭素、及びフッ素を含む有機化合物を意味し、この化合物はフッ素以外のハロゲンを実質的に含まない。

20

【0007】

「沸点」は1気圧における沸点を意味する。

「常態において気体の材料」とは、沸点が14 未満である材料を意味する。

「常態において液体のヒドロフルオロカーボン」、「常態において液体のHFC」、及び「HFC（l）」は相互に用いられる用語であり、沸点が14 以上かつ120 未満であるHFCを意味する。

【0008】

「常態において気体のヒドロフルオロカーボン」、「常態において気体のHFC」、及び「HFC（g）」は相互に用いられる用語であり、沸点が14 未満であるHFCを意味する。

30

【0009】

「低沸点アルコール」及び「LBA」は相互に用いられる用語であり、沸点が120 未満であるアルコールを意味する。

【0010】

「低沸点カルボニル化合物」及び「LBC」は相互に用いられる用語であり、沸点が120 未満であるアルデヒドもしくはケトンを意味する。

【0011】

「低沸点炭化水素」及び「LBH」は相互に用いられる用語であり、ハロゲン化炭化水素を含む、沸点が55 未満である炭化水素を意味する。

【0012】

「低沸点エーテル」及び「LBE」は相互に用いられる用語であり、ハロゲン化エーテルを含む、沸点が55 未満であるエーテルを意味する。

40

【0013】

「新しい」とは製造後1ヶ月以内、好ましくは1週間以内、より好ましくは1日以内、さらにより好ましくは1時間以内、最も好ましくは製造直後を意味する。

【0014】

所定の成分を「本質的に含まない」ポリマーフォームもしくは発泡剤組成物とは、このフォームもしくは発泡剤組成物の質量を基準として、所定の成分の含有量が10wt%以下、好ましくは5wt%以下、より好ましくは1wt%以下、さらにより好ましくは0.5wt%以下、最も好ましくは0wt%であるポリマーフォームもしくは発泡剤組成物を意

50

味する。

【0015】

特定の成分「から本質的になる」発泡剤組成物は、ポリマーフォームの製造において組成物を改質するような濃度で特定されない成分を含まない。通常、特定の成分「から本質的になる」発泡剤組成物は、発泡剤組成物の質量に対して、90wt%以上、好ましくは95wt%以上、より好ましくは99wt%以上、さらにより好ましくは99.5wt%以上、最も好ましくは100wt%の特定の成分を含む組成物を意味する。

【0016】

第1の態様において、本発明は、(a)二酸化炭素、及び(b)沸点が30以上かつ120よりも低い少なくとも1種のヒドロフルオロカーボンを含み、(b)以外の低沸点炭化水素及び低沸点エーテルを本質的に含まない発泡剤組成物である。この第1の態様において、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンが好ましいヒドロフルオロカーボンである。

10

【0017】

第2の態様において、本発明は、(a)二酸化炭素、及び(b)沸点が30以上かつ120よりも低い少なくとも1種のヒドロフルオロカーボンを含み、50wt%以上が二酸化炭素であり、発泡剤として二酸化炭素のみを用いて製造した同じフォームと比較して、(ASTM法により測定して)低連続気泡含有量、改良されたスキン品質、大きな平均気泡サイズ、もしくはこれらの組み合わせを有するポリマーフォームを形成するに十分な量の(b)が存在する、発泡剤組成物である。好ましくは、この第2の態様の(b)中の少なくとも1種の炭化水素は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンである。

20

【0018】

この第2の態様の好ましい実施態様の1つは、(c)沸点が14未満である少なくとも1種のヒドロフルオロカーボン、及び(d)水、アルコール、ケトン及びアルデヒドより選ばれる少なくとも1種の追加発泡剤を含み、前記アルコール、ケトン及びアルデヒドの沸点は大気圧において120未満である。

【0019】

本発明の第1及び第2の態様は、水及び沸点が120未満であるアルコール、特にエタノールより選ばれる追加発泡剤を含む。

【0020】

第3の態様において、本発明は、二酸化炭素及び沸点が14以上かつ120未満である1種のヒドロフルオロカーボンから本質的になる発泡剤組成物である。この態様において、二酸化炭素は好ましくは液化されている。

30

【0021】

第4の態様において、本発明は、第1の態様の発泡剤組成物からなる群より選ばれる発泡剤組成物を用いて、ポリマーフォームを形成するに適した方法で発泡性ポリマー組成物を発泡させることを含むポリマーフォームの製造方法である。

【0022】

第5の態様において、本発明は、(a)内部に気泡を有するポリマー、(b)二酸化炭素、及び(c)沸点が30以上かつ120未満である少なくとも1種のヒドロフルオロカーボンを含み、(b)及び(c)の少なくとも一部が前記気泡内に残留しており、ヒドロフルオロカーボン以外の低沸点炭化水素もしくは低沸点エーテルを本質的に含まないポリマーフォームである。

40

【0023】

第6の態様において、本発明は、(a)内部に気泡を有するポリマー、(b)二酸化炭素、(c)沸点が14以上かつ120未満である少なくとも1種のヒドロフルオロカーボン、(d)沸点が14未満である少なくとも1種のヒドロフルオロカーボン、(e)水、アルコール、ケトン及びアルデヒドより選ばれる少なくとも1種の追加発泡剤、ここで前記アルコール、ケトン及びアルデヒドはその沸点が120よりも低いものである、及び(f)カーボンブラック、グラファイト、金、アルミニウム、および二酸化チタンよ

50

り選ばれる赤外線ブロッカーを含み、(b)、(c)、(d)及び(e)の少なくとも一部が前記気泡内に残留しており、(f)が前記ポリマー中に分散しているポリマーフォームである。

【0024】

通常、時間とともに発泡剤はポリマーフォーム内部から移動し、空気はポリマーフォーム内に移動する。従って、好ましくは、ポリマーフォームはフォームの製造後の時間によって特徴付けられ、最も好ましくは製造直後のものである。発泡剤はフォームから流出し、空気はフォーム内に移動する。

【0025】

第7の態様において、本発明は、第1の態様の発泡剤組成物からなる群より選ばれる発泡剤組成物を内部に分散して有する熱可塑性ポリマーを含む発泡性ポリマー組成物である。

10

【0026】

第8の態様において、本発明は、沸点が14以上のヒドロフルオロカーボン及び二酸化炭素を含む発泡剤組成物並びに赤外線ブロッカーを内部に分散して有する熱可塑性ポリマーを含む発泡性ポリマー組成物である。

【0027】

本発明は、環境に安全でありかつ断熱性ポリマーフォームを製造する発泡剤組成物に対する要求をみたす。この組成物は、HFC(g)よりも長くポリマーフォームに残留し、HFC(g)を用いた場合の熱伝導性の増加及び有機物発生レベルを抑えるHFC(l)を含む。

20

【0028】

本発明は、CO₂及びHFC(l)を含む発泡剤組成物に関する。本発明のいくつかの態様は追加発泡剤を含む。

【0029】

本発明の発泡剤組成物は、この発泡剤組成物の質量を基準として0wt%より多く、かつ100wt%までの量のCO₂を含む。ここで、発泡剤組成物中のCO₂は好ましくは液化されたCO₂である。CO₂の濃度は、発泡剤組成物の質量を基準として、通常20wt%より多く、好ましくは30wt%より多く、より好ましくは40wt%より多く、最も好ましくは50wt%より多い。

【0030】

ほとんど(発泡剤組成物の質量を基準として50wt%より多く)がCO₂である発泡剤組成物が望ましい。それは、CO₂は地球の大気に安全である入手容易な材料であるからである。しかしながら、実験によって、ほとんどがCO₂である発泡剤組成物を用いて熱可塑性フォームを製造することは困難であり、しばしばスキン品質に劣り、連続気泡構造を与えることが示された。スキン品質に劣るフォームは、クラック、皮膚線条、及び波紋のような表面不規則が許容されないレベルとなっている。グラファイト及びカーボンブラックのような赤外線ブロッカーを含む熱可塑性フォームの加工は、特にCO₂発泡剤を用いては困難であり、赤外線ブロッカーを含まず製造したフォームよりも気泡サイズの小さな、連続気泡の割合の高い、及び/又はスキン表面が裂けたフォームを与えることが多い。

30

40

【0031】

本発明は、CO₂とともに少なくとも1種のHFC(l)を含むことにより、CO₂発泡剤に伴う困難性を克服する発見に基づく。驚くべきことに、CO₂発泡剤組成物に1pph以上、好ましくは2pph以上、より好ましくは3pph以上のHFC(l)を含ませることが、発泡剤としてCO₂のみを用いて製造した同じフォームと比較して、良好なスキン品質(表面不規則が少ない)、大きな平均気泡サイズ、低い連続気泡含量、又はこれらの組み合わせを有するポリマーフォームを製造するに十分である。

【0032】

HFC(l)は断熱性フォームの製造において特に望ましい。HFCは通常ポリマーよりも熱伝導性が低い。従って、ポリマーフォーム中の残留HFCは通常、残留HFCを含ま

50

ない同じポリマーフォームよりもフォームの熱伝導性が低い。HFC(1)はHFC(g)よりも蒸気圧が低く、従ってHFC(g)よりもポリマーフォームから透過する傾向が低い。結果として、HFC(1)を含む発泡剤組成物は、HFC(1)の代わりにHFC(g)を用いて製造したポリマーフォームよりも熱伝導性の増加が遅い。さらに、HFC(1)はHFC(g)よりも長くフォームに残留するため、HFC(g)よりも有機物発生を少なくする。HFC(1)はまた、蒸気圧が低いため、常態において気体である材料よりも取り扱いが容易である。例えば、常態において気体である材料に用いられる加圧液化はHFC(1)には必要ない。

【0033】

本発明に適したHFC(1)は、沸点が14 以上、好ましくは30 以上、かつ120 未満であるHFCを含む。好適なHFC(1)の例は、脂肪族化合物、例えば1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン(HFC - 245fa)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン(HFC - 365mfc)、1 - フルオロブタン、ノナフルオロシクロペンタン、パーフルオロ - 2 - メチルブテン、1 - フルオロヘキサン、パーフルオロ - 2, 3 - ジメチルブタン、パーフルオロ - 1, 2 - ジメチルシクロブタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロイソヘキサン、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロエチルシクロヘキサン、パーフルオロ - 1, 3 - ジメチルシクロヘキサン、及びパーフルオロオクタン、並びに芳香族化合物、例えばフルオロベンゼン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、1, 3, 5 - トリフルオロベンゼン、1, 2, 4, 5 - テトラフルオロベンゼン、1, 2, 3, 5 - テトラフルオロベンゼン、1, 2, 3, 4 - テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、及び1 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)ベンゼンを含む。芳香族HFCは芳香族ポリマーと相溶性であり、従って非芳香族HFCよりも長く芳香族ポリマーによって製造されたポリマーフォーム内に残留する。従って、芳香族ポリマーには芳香族HFCが好ましい。通常、HFC - 365mfc及びHFC - 245faはその使用の容易さ等のため好ましく、HFC - 365mfcはHFC - 245faよりも沸点が高いためさらに好ましい。HFC - 365mfcのような、沸点が30 より高いHFC(1)が特に望ましい。それはフォーム加工の間に液化を必要としないからである。

【0034】

さらに、本発明の発泡剤組成物内では、この組成物がCO₂及び1つのみのHFC(1)を含む場合に、HFC(1)は好ましくは30 以上の沸点を有する。この組成物はHFC(1)以外の低沸点エーテル及び低沸点炭化水素を本質的に含まない。

【0035】

発泡剤組成物中のHFC(1)は、(a)発泡剤組成物の50wt%より多くがCO₂であり、この組成物が少なくとも1種のHFC(1)を含む場合、(b)発泡剤組成物の50wt%より多くがCO₂であり、この組成物がさらに沸点が14 未満のHFC及び水、低沸点アルコール及び低沸点カルボニル化合物より選ばれる少なくとも1種の追加発泡剤を含む場合、又は(c)この組成物が本質的にCO₂及び1種のHFCからなる場合、14 ~ 120 の沸点を有する。

【0036】

発泡剤組成物の総質量に対するHFC(1)の濃度は、0wt%より高く、通常0wt%以上、好ましくは2wt%以上、より好ましくは3wt%以上、そして95wt%以下である。95wt%より多いと、過剰のポリマー可塑化が起こり、質の低いポリマーフォームが得られる。発泡剤組成物に対するHFC(1)の濃度は、例えば、5wt%以上、10wt%以上、25wt%以上、50wt%以上、又は75wt%以上であってよい。

【0037】

発泡剤組成物は少なくとも1種の追加発泡剤をさらに含んでもよい。追加発泡剤は、発泡剤の総モル数を高めることによりフォーム密度の低下に有用である。好ましくは、追加発泡剤は、気泡サイズの低下、密度の増加、寸法安定性の低下、及びコストの増加を起こす

10

20

30

40

50

ことなく、発泡剤のモル数を高めることができる。

【0038】

追加発泡剤は、物理及び化学発泡剤を含む。好適な物理発泡剤は、水、HFC(g)、例えばフッ化メチル、ジフルオロメタン(HFC-32)、パーフルオロメタン、フッ化エチル(HFC-161)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、パーフルオロエタン、2,2-ジフルオロプロパン(HFC-272fb)、1,1,1-トリフルオロプロパン(HFC-263fb)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)、無機気体、例えばアルゴン、窒素、及び空気、有機発泡剤、例えば1~9個の炭素(C₁₋₉)を有する脂肪族炭化水素(メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロブタン、及びシクロペンタンを含む)、完全もしくは部分ハロゲン化された1~4個の炭素(C₁₋₄)を有する脂肪族炭化水素、及び1~5個の炭素(C₁₋₅)を有する脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、及びイソプロパノール、カルボニル含有化合物、例えばアセトン、2-ブタノン、及びアセトアルデヒドを含む。好適な化学発泡剤は、アゾジカルボンアミド、アゾイソブチロニトリル、ベンゼンスルホヒドラジン、4,4-オキシベンゼンスルホニルセミカルバジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、バリウムアゾジカルボキシレート、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、トリヒドラジノトリアジン、及び炭酸水素ナトリウムを含む。好ましい追加発泡剤は、LBA、例えばメタノール、エタノール、及びイソプロパノール、LBC、例えばアセトン、2-ブタノン、及びアセトアルデヒド、水、並びにHFC(g)を含む。

10

20

【0039】

通常、個々の追加発泡剤の濃度は、望ましくは発泡剤組成物の存在下、ポリマー中の発泡剤の溶解度限界より低い。通常、追加発泡剤は発泡剤組成物の50wt%以下、好ましくは30wt%以下、より好ましくは10wt%以下である。当業者は特に実験をすることなく、所定の発泡剤組成物における追加発泡剤の最適な量を決定できるであろう。追加発泡剤は、発泡剤組成物の質量の20wt%以下、より一般的には30wt%以下、さらにより一般的には40wt%以下、最も一般的には60wt%以下含む。発泡剤組成物は追加発泡剤を実質的に含まなくてもよい。

30

【0040】

HFC(l)、CO₂、及び追加発泡剤は発泡剤組成物の100wt%を構成する。好適な発泡剤組成物の1つの例は、30wt%~70wt%のHFC-365mfc及び残余のCO₂を有する。

【0041】

好適な発泡剤組成物の他の例は、20wt%~30wt%のHFC-365mfc及び残余のCO₂及び少なくとも1種の追加発泡剤(好ましくはHFC-134a、エタノール、又はこれらの混合物)を有する。

【0042】

本発明はさらに、本発明の発泡剤組成物を用いて、ポリマーフォームを形成するに適した方法においてポリマーフォームを発泡させることによるポリマーフォームの製造方法に関する。典型的には、発泡剤組成物は、ポリマーの質量に対して、0pphより多く、20pph以下の濃度で存在する。ポリマーを基準として20pphより多い発泡剤組成物は、断熱用途に望ましいよりも高い密度のような望ましくない特性を有するポリマーフォームを形成する。ポリマーの質量を基準として、発泡剤組成物の濃度は、望ましくは4pph以上、好ましくは5pph以上、及び18pph以下、好ましくは15pph以下、より好ましくは12pph以下である。

40

【0043】

本発明の発泡剤組成物を用いてポリマーフォームを製造するために、あらゆる従来の発泡

50

フォームプロセスが適している。通常、ポリマーを可塑化し（通常熱可塑性ポリマーを加熱可塑化する）、そこに初期圧力において発泡剤組成物を混入して発泡性ポリマー組成物を形成し、この発泡性ポリマー組成物を所期圧力よりも低い発泡圧力に暴露し、発泡性ポリマー組成物をポリマーフォームに発泡させることによりポリマーフォームを製造する。通常、熱可塑性ポリマーをポリマーのガラス転移温度異常の加工温度に加熱し、熱可塑性ポリマー組成物を形成することにより熱可塑性ポリマーを可塑化する。熱可塑性ポリマー組成物に発泡剤組成物を加え、発泡性ポリマー組成物を形成する。発泡剤組成物の成分を別々に又は混合して加える。押出機又はミキサブレンドャーによる混合のような、バッチもしくは連続法で可塑化ポリマー組成物に発泡剤組成物を混入する。初期圧力は発泡性ポリマー組成物の発泡を防ぎ、かつ発泡剤を分散させるに十分な圧力である。初期圧力はしばしば大気圧（760 mmHg）よりも高い。発泡性ポリマー組成物の周囲の圧力を発泡圧力に低下させるか、又は発泡性ポリマー組成物を発泡圧力の発泡ゾーンに移し、フォームへの発泡性ポリマー組成物の発泡を開始させる。この発泡圧力は初期圧力よりも低く、大気圧以上であっても以下であってもよいが、通常は大気圧である。発泡圧力は発泡剤組成物が発泡性ポリマー組成物を発泡させるに十分低い圧力である。

10

【0044】

発泡性ポリマー組成物を発泡圧力に暴露する前に、加熱可塑化した発泡性組成物を加工温度以下に冷却することにより、ポリマーフォーム特性を向上させることができる。発泡性組成物は押出機もしくは他の混合装置または別の熱交換器において冷却してよい。

【0045】

当業者は本発明の目的に適したポリマーフォームを製造するための一般的な方法の様々な変形及び他の方法があることを知っているであろう。例えば、米国特許第4,323,528号には、堆積押出法によるポリマーフォームの製造方法が開示されている。この方法は、（1）熱可塑性材料と発泡剤組成物を混合して発泡性ポリマー組成物を形成すること、（2）この発泡性ポリマー組成物を、発泡性ポリマー組成物の発泡を妨げる温度及び圧力に保たれた保持ゾーンに押出すこと、この保持ゾーンは、低圧のゾーンに開放しているオリフィス及びダイオリフィスを閉じる開放可能なゲートを形成するダイを有する、（3）ゲートを定期的に開放すること、（4）発泡性ポリマー組成物上に移動可能なラムによって（3）と実質的に同時に機械的圧力を加え、保持ゾーンからダイオリフィスを通してより低圧のゾーンに発泡性ポリマー組成物を射出すること、及び（5）低圧ゾーンにおいて、射出された発泡性ポリマー組成物を膨張させてポリマーフォームを形成すること、を含む。

20

30

【0046】

本発明に適したポリマーは熱可塑性ポリマーを含む。好適な熱可塑性ポリマーは、ポリスチレンのようなビニル芳香族ポリマー、高耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）のようなゴム改質ビニル芳香族ポリマー、スチレン/アクリロニトリルもしくはスチレン/ブタジエンコポリマーのようなビニル芳香族コポリマー、水素化ポリスチレン及び水素化スチレン/ブタジエンコポリマーのような水素化ビニル芳香族ポリマーおよびコポリマー、低密度ポリエチレンのようなアルファオレフィンホモポリマー、3～20個の炭素原子を有するアルファオレフィンのようなエチレンと共重合性モノエチレン系不飽和モノマーとのコポリマー及び直鎖低密度ポリエチレン（エチレン/オクテン-1コポリマー）、4～20個の炭素原子を有するアルファオレフィンのようなプロピレンと共重合性モノエチレン系不飽和モノマーとのコポリマー、エチレン/スチレンインターポリマーのようなエチレンとビニル芳香族モノマーとのコポリマー、エチレン/プロピレンコポリマー、エチレン/ヘキサニコポリマーのようなエチレンとアルカンのコポリマー、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、及びこれらの混合物、特にポリスチレンとエチレン/スチレンインターポリマーの混合物からなる群より選ばれるものを含む。

40

【0047】

他の好適なポリマーは、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエステルコポリマー及び改質ポ

50

リエステル、例えばポリエチレンテレフタレート - グリコール (PETG)、フェノールホルムアルデヒド樹脂、熱可塑性ポリウレタン (TPU)、生分解性多糖、例えばスターチ、及びポリ乳酸ポリマー及びコポリマーを含む。

【0048】

このポリマーは好ましくはポリエチレン (PE)、ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP)、PSとエチレン/スチレンインターポリマー (ESI)の混合物、ESIとPEの混合物、ESIとPPの混合物、PS、PE及びESIの混合物、又はESIと1種以上のポリオレフィンもしくはエチレン/アルファオレフィンコポリマーの混合物、メタロセン触媒もしくは拘束幾何触媒 (例えばThe Dow Chemical CompanyのINSITE触媒、INSITEはThe Dow Chemical Companyの商標である)を用いて製造されるターポリマーもしくはインターポリマーである。

10

【0049】

ポリマーフォームの製造において一般的に用いられている添加剤を発泡性組成物に含めてもよい。この添加剤は、顔料、粘度改良剤、難燃剤、赤外線ブロッカー (例えばカーボンブラック、グラファイト、金、アルミニウム、及び二酸化チタンからなる群より選ばれるもの)、核剤、透過改良剤、及び押出助剤を含む。この追加添加剤は通常ポリマー中に分散される。

【0050】

本発明はさらに、HFC (1)及びCO₂を含む発泡剤組成物からの残留物を含む発泡ポリマーフォームに関する。このポリマーフォームはさらに、発泡剤組成物に含まれる場合には追加添加剤を含んでもよい。HFC (1)、CO₂、及び追加発泡剤の存在は、ガスクロマトグラフィーのような標準法を用いて同定することができる。本発明のポリマーフォームは特に断熱材として有用である。

20

【0051】

本発明のポリマーフォームは、シート、ロッド、板、又は平行合体ストランド及び/又はシートのような当該分野において公知の物理形状であってよい。このポリマーフォームは好ましくは板であり、より好ましくは断面が30cm²以上、断面の最小厚みが6.4mm以上、より好ましくは9.5mm以上、さらにより好ましくは12.7mm以上の板である。最小厚みが200mmまでのポリマーフォームも可能である。この最小寸法の上限は発泡装置の限界によってきまる。十分大きな装置を用いれば、200mmを超えた最小厚みも可能である。

30

【0052】

本発明のポリマーフォームは好ましくは10kg/m³以上、通常25kg/m³以上、一般的に100kg/m³以下、より一般的に45kg/m³以下の密度を有する。密度が10kg/m³以下であるポリマーフォームは通常構造的一体性を欠いている。本発明のポリマーフォームは、ポリマーとフォームの製造に用いた添加剤の組み合わせまでの密度を有していてもよい。

【0053】

本発明のポリマーフォームは連続気泡 (連続気泡が20%より多い) であってよく、独立気泡 (連続気泡が20%未満) であってよいが、熱伝導性が低いため連続気泡が10%未満であることが好ましい。連続気泡の測定はASTM D 2856 - Aにより測定する。通常、本発明のポリマーフォームは、35mW/mK以下、好ましくは30mW/mK以下の製造60日後、好ましくは製造90日後の熱伝導率 (24のサンプル温度を用い、ASTM method C - 518 - 98により測定) を有する。

40

【0054】

本発明のポリマーフォームは、0.05mmより大きい、好ましくは0.075mmより大きい、より好ましくは0.1mmより大きい、かつ2mm未満、好ましくは1.2mm未満の平均気泡サイズを有する。この平均気泡サイズはASTM method D 3576を用いて測定したが、以下の点を改良した。(1)スクリーン上のイメージではなく、

50

光学顕微鏡もしくは電子顕微鏡を用いてフォームをイメージする。(2) 30 mmのラインではなく、所定の長さのラインを15個の気泡に引いた。

【0055】

以下の例はさらに説明するものであるが、本発明の範囲を限定するものではない。以下の例において、密度はASTM method D-1622により、平均気泡サイズはASTM method D-3576により、連続気泡含量はASTM method D-2856により、そして熱伝導率は10のサンプル温度を用いて標準法によりEN-28301により測定した。各フォームの熱伝導率値は、以下に示すように、製造29日後(29日lambda)又は製造90日後(90日lambda)測定した。比較例及び実施例におけるpphの値はポリマー樹脂100質量部あたりの質量である。

10

【0056】

フォーム中の残留発泡剤はヘッドスペースガスクロマトグラフィーを用いて測定した。フォームのサンプル5gを真空オープンにいれ、ヘリウムで2~3分間パージし、真空にし、次いで真空中、オープン内で160に加熱した。真空オープンからのガスのサンプルを、2つの異なるカラム、(1) Chromosorp W-HP上の5%SP 1200 + 1.75% Bentone、及び(2) Hayesep Q、を取り付けたガスクロマトグラフに注入した。カラムのオープン温度は130度である。第1のカラムは揮発性芳香族物質及び不飽和有機物を分離する。第2のカラムは一酸化炭素及び二酸化炭素及び空気を分離する。カラムを通過したガス成分を測定するため、Type Carle Series 400ディテクターを用いる。

20

【0057】

比較例A：二酸化炭素のみで発泡させたPSフォーム

50 mmの一軸押出機中、200において、100質量部のPS樹脂(90質量部のXZ40 PS樹脂及び10質量部のPS680樹脂、共にThe Dow Chemical Company製)を、2.8pphのヘキサブプロモシクロドデカン、0.15pphの銅フタロシアニン濃厚物(PS樹脂中20wt%銅フタロシアニン)、0.2pphのステアリン酸バリウム、0.4pphの直鎖低密度ポリエチレン(DOWLEX 2247A、DOWLEXはThe Dow Chemical Companyの商標である)、及び0.15pphのピロリン酸四ナトリウムとともに熔融させ、ポリマー熔融体を形成した。XZ40 PS樹脂は、151,000の重量平均分子量(Mw)、3.1の多分散度(Mw/Mn)、及び33g/10分のメルトフローインデックス(MFI)を有する混合物である。MFIはASTM method D-1238(190、5kg負荷)を用いて測定した。

30

【0058】

164 bar(16.4 MPa)の圧力でポリマー熔融体に4.7pphのCO₂を射出し、混合した。このポリマー混合物を125に冷却し、スリットダイ(幅50 mm、開口部0.8 mm)に通して大気圧に押出し、厚さ30 mm、幅180 mmのポリマーフォームを形成した。

比較例Aの特性を以下の表1に示す。

【0059】

実施例1~3：二酸化炭素及びHFC-365 mfcを用いて発泡したPSフォーム
CO₂及びHFC-365 mfcからなる発泡剤組成物を用いて、比較例Aと同様にして実施例1~3を製造した。各実施例におけるCO₂及びHFC-365 mfcの濃度を表1に示す。発泡剤分子の量を一定に保つため、PS100gあたりの発泡剤の総モル数を0.10~0.11に保った。

40

【0060】

【表1】

表 1.

特性	ユニット	比較例A	実施例1	実施例2	実施例3
CO ₂ 濃度	発泡剤組成物のwt%	100	68	51	32
HFC-365mfc濃度	発泡剤組成物のwt%	0	32	49	68
発泡剤組成物濃度	PSをベースとするpph	4.7	5.9	7.1	8.8
総発泡剤	mol/100gPS	0.11	0.11	0.11	0.10
製造90日後 残留HFC-365mfc	PS樹脂質量に対するwt%	0	30	42	49
密度	kg/m ³	41	40	38	38
平均気泡サイズ	mm	0.2	0.2	0.2	0.3
連続気泡含量	パーセント	0.8	0.7	2.2	2.7
90日 Lambda	mW/m ² K	36	34	33	31

10

【0061】

20

実施例1～3は、PSフォーム用の発泡剤組成物においてCO₂をHFC-365mfcで置換すると、CO₂のみで発泡させた同様のフォーム（比較例A）よりも90日熱伝導率が低いPSフォームを製造することを示している。実施例1～3はまた、製造90日後のフォーム中に測定可能な量のHFC-365mfcが残留していることを示している。

【0062】

実施例3はさらに、32wt% HFC-365mfc、HFC(1)、及び68wt% CO₂を含む発泡剤組成物がCO₂のみで発泡させた同様のフォーム（比較例A）よりも平均気泡サイズが大きいフォームを製造することを示している。

【0063】

比較例B：二酸化炭素及びHFC-134aにより発泡させたPSフォーム
70wt% CO₂及び30wt% HFC-134aからなる発泡剤組成物を用いることを除き、比較例Aと同様にしてフォームを製造した。この発泡剤組成物はPS質量を基準として、5.9pphの発泡剤及び0.11mol/100gPSの発泡剤を含む。比較例Bのフォーム特性を以下の表2に示す。

30

【0064】

実施例4～6：二酸化炭素、HFC-134a、及びHFC-365mfcにより発泡させたPSフォーム

CO₂及びHFC-134aの一部をHFC-365mfcで置換することを除き、比較例Bと同様にして実施例4～6を行った。表2は、実施例4～6のフォームパラメータと共に、発泡剤組成物中の各成分の比を示している。発泡剤分子の量を一定に保つため、PS100gあたりの発泡剤の総モル数を0.10～0.11に保った。

40

【0065】

実施例4～6は、PSフォーム用の発泡剤組成物中のCO₂及びHFC-134aをHFC-365mfc(30よりも高い沸点を有するHFC)で置換すると、90日熱伝導率が低くかつ平均気泡サイズが大きいPSを製造することを示している。実施例4～6についての表2のデータは、HFC-365mfcがHFC-134aよりも長くPSフォーム中に残留することも示している。

【0066】

【表2】

表 2.

特性	ユニット	比較例B	実施例4	実施例5	実施例6
CO ₂ 濃度	発泡剤組成物のwt%	70	57	55	32
HFC-134a濃度	発泡剤組成物のwt%	30	31	14	0
HFC-365mfc濃度	発泡剤組成物のwt%	0	12	31	68
発泡剤組成物濃度	PSをベースとする pph	5.9	6.35	6.5	8.8
総発泡剤	mol/100gPS	0.11	0.11	0.10	0.10
製造90日後 残留HFC-134a	PS樹脂質量に対する wt%	23	26	7	0
	当初の量に対する %	77	85	50	—
製造90日後 残留HFC-365mfc	PS樹脂質量に対する wt%	0	11	22	49
	当初の量に対する %	—	92	71	72
密度	kg/m ³	48	47	36	38
平均気泡サイズ	mm	0.15	0.22	0.19	0.26
連続気泡含量	パーセント	0	0	1	3
90日 Lambda	mW/m ² K	33	30	32	31

10

20

【 0 0 6 7 】

実施例 7 ~ 9 : 二酸化炭素及び H F C - 2 4 5 f a により発泡させた P S フォーム
CO₂ 及び H F C - 2 4 5 f a からなる発泡剤組成物を用いることを除き、比較例 A と同
様にして実施例 7 ~ 9 を行った。表 3 は、実施例 7 ~ 9 及び比較例 A のフォームパラメー
タ及び発泡剤組成物中の各成分の比を示している。

30

【 0 0 6 8 】

【 表 3 】

表 3.

特性	ユニット	比較例A	実施例7	実施例8	実施例9
CO ₂ 濃度	発泡剤組成物のwt%	100	81	66	57
HFC-245fa濃度	発泡剤組成物のwt%	0	19	34	43
発泡剤組成物濃度	PSをベースとする pph	4.7	5.2	5.9	6.9
総発泡剤	mol/100gPS	0.11	0.1	0.1	0.1
製造90日後 残留HFC-245fa	PS樹脂質量に対する wt%	0	6	19	24
密度	kg/m ³	41	39	41	40
平均気泡サイズ	mm	0.21	0.25	0.25	0.27
90日 Lambda	mW/m ² K	36	34	33	34

10

【0069】

実施例7~9は、PSフォーム用の発泡剤組成物中のCO₂の一部をHFC-245fa、HFC(1)、で置換すると、90日lambdaが低くかつ平均気泡サイズが大きいPSを製造することを示している。

20

【0070】

実施例7~9はさらに、CO₂と組み合わせてHFC-245fa、HFC(1)を用いると、発泡剤としてCO₂のみを用いて製造したフォームよりも平均気泡サイズが大きいフォームを製造することを示している。

【0071】

実施例11~12：二酸化炭素、HFC-365mfc、及びHFC-245faにより発泡させた

30

PSフォーム

CO₂、HFC-365mfc及びHFC-245faからなる発泡剤組成物を用いることを除き、比較例Aと同様にして実施例11~12を行った。表4は、比較例A及び実施例11~12のフォームパラメータ及び発泡剤組成物中の各成分の比を示している。

【0072】

実施例11~12は、PSフォーム用の発泡剤組成物中のCO₂の一部をHFC-365mfc及びHFC-245faで置換すると、CO₂のみを用いて製造した同様のPSフォーム(比較例A)よりも90日lambda値が低いPSを製造することを示している。

【0073】

【表4】

40

表 4.

特性	ユニット	比較例A	実施例11	実施例12
CO ₂ 濃度	発泡剤組成物のwt%	100	74	55
HFC-365mfc濃度	発泡剤組成物のwt%	0	17	30
HFC-245fa濃度	発泡剤組成物のwt%	0	9	15
発泡剤組成物濃度	PSをベースとする pph	4.7	5.7	6.6
総発泡剤	mol/100gPS	0.1	0.1	0.1
製造90日後 残留HFC-365mfc	PS樹脂質量に対する wt%	--	17	22
製造90日後 残留HFC-245fa	PS樹脂質量に対する wt%	--	0	1.5
密度	kg/m ³	41	41	40
平均気泡サイズ	mm	0.21	0.2	0.3
連続気泡含量	パーセント	0.83	1.0	2.3
90日 Lambda	mW/m ² K	36	35	34

10

20

【 0 0 7 4 】

実施例 1 3 ~ 1 5 : エタノールを含む発泡剤組成物を用いた P S フォーム
CO₂、H F C 及びエタノールを含む発泡剤組成物を用いることを除き、比較例 A と同様
にして実施例 1 3 ~ 1 5 を行った。表 5 は、実施例 1 3 ~ 1 6 の発泡剤組成物及び特性を
示している。

【 0 0 7 5 】

【 表 5 】

表 5.

特性	ユニット	実施例13	実施例14	実施例15
CO ₂ 濃度	発泡剤組成物のwt%	51	51	53
HFC-365mfc濃度	発泡剤組成物のwt%	21	26	0
HFC-245fa濃度	発泡剤組成物のwt%	14	0	27
HFC-134a濃度	発泡剤組成物のwt%	0	13	0
エタノール濃度	発泡剤組成物のwt%	14	10	20
発泡剤組成物濃度	PSをベースとする pph	7.1	7.65	7.4
総発泡剤	mol/100gPS	0.12	0.13	0.14
製造90日後 残留HFC-365mfc	PS樹脂質量に対する wt%	14	23	0
製造90日後 残留HFC-245fa	PS樹脂質量に対する wt%	10	9	18
密度	kg/m ³	33	35	34
平均気泡サイズ	mm	0.27	0.17	0.25
連続気泡含量	パーセント	1.5	0.9	0.6
90日 Lambda	mW/m ² K	34	35	35

10

20

30

40

50

【0076】

実施例13～15は、低沸点アルコール、特にエタノールが、14以上の沸点を有する1種以上のHFC及びCO₂と共にPSフォーム発泡剤組成物の一部となり得ることを示している。

【0077】

比較例C：カーボンブラック含有フォーム

64mmの一軸押出機中、PS樹脂(168,000のMw、2.44のMw/Mn、11g/10minのMFI)を、5pphのカーボンブラック濃厚物(ポリスチレン樹脂中50wt%のAROSPERSE、AROSPERSEはJ.M. Huber Corporationの商標であり、Engineered Carbons, Inc.より入手可能である)、0.2pphのステアリン酸バリウム、0.2pphのDOWLEX 2247A直鎖低密度ポリエチレン、及び0.15pphのピロリン酸四ナトリウムとともに熔融混合し、ポリマー熔融体を形成した。pphはPS樹脂(PS樹脂及びカーボンブラック濃厚物を含む)の質量に対する値である。ポリマー熔融体を200に加熱し、4.7pphのCO₂を射出した。ポリマー熔融体を123に冷却し、1.8mmの隙間を有する幅50mmのスリットダイに通して押し出した。このポリマー熔融体は、厚さ25mm、幅180mmのポリマーフォーム板を形成する際に押し出しの間に破壊した。

【0078】

実施例16：HFC-365mfc及びCO₂と共にカーボンブラックを用いる39wt%CO₂及び61wt%HFC-365mfc(wt%は発泡剤組成物の質量を基準とする)からなる発泡剤組成物を、PS100gあたり0.11mol用いて比較例Cと同様にしてフォームを製造した。押し出して厚さ25mm、幅180mmの連続板を形成した。得られたフォームは2.5pphのカーボンブラックを含み、52kg/m³の密度及び4.4%の連続気泡含量を有し、表面破壊はなかった。

【0079】

実施例 16 は、比較例 C を考慮すると、HFC - 365 m f c が、HFC - 365 m f c を用いず押し出しの間に破壊する条件で加工すると、CO₂ 発泡剤組成物を用いるカーボンブラック含有 PS フォームの製造を助けることを示している。

【0080】

比較例 D、E、F、及び G

64 mm の一軸押し出し機中、PS 樹脂 (168, 000 の Mw、2.44 の Mw / Mn、11 g / 10 min の MFI) を、15 pph のカーボンブラック濃厚物 (ポリスチレン樹脂中 33 wt % の SEVACARB MT - LS カーボンブラック、SEVACARB は Columbian Chemicals Company の商標である)、2.6 pph のヘキサプロモシクロソデカン、0.2 pph のステアリン酸バリウム、0.4 pph の DOWLEX 2247A 直鎖低密度ポリエチレン、及び 0.2 pph のピロリン酸四ナトリウムとともに溶融混合し、ポリマー溶融体を形成した。pph は PS 樹脂 (PS 樹脂及びカーボンブラック濃厚物を含む) の質量に対する値である。ポリマー溶融体を 200 に加熱し、4.8 pph の CO₂ を射出した。ポリマー溶融体を 125 に冷却し、1 mm の隙間を有する幅 50 mm のスリットダイに通して押し出し、比較例 D を行った。

10

【0081】

CO₂ の一部を HFC - 134a で置換することを除き、比較例 D と同じ組成、加工装置、及び条件で比較例 E、F、及び G を行った。表 6 は、比較例 D ~ G の CO₂ 及び HFC - 134a の濃度を示している。

【0082】

20

実施例 17 ~ 19

比較例 E、F、及び G における HFC - 134a と同じモルレベルにおいて、CO₂ の一部を HFC - 365 m f c で置換して、比較例 D と同じ組成、加工装置、及び条件で実施例 17 ~ 19 を行った。表 6 は発泡剤成分の相対濃度を示している。

【0083】

比較例 E ~ G を比較例 D と比較すると、CO₂ を HFC - 134a で置換してもほとんどフォーム特性に変化がないことが明らかである。これに対し、実施例 17 ~ 19 を比較例 D 又は比較例 E ~ G と比較すると、HFC - 365 m f c の使用により平均連続気泡率が劇的に低下することが明らかである。lambda 値も、比較例 E ~ G よりも実施例 17 ~ 19 の方が低い。

30

【0084】

【表 6】

表6.

成分/特性	ユニット	比較例D	比較例E	比較例F	比較例G	実施例17	実施例18	実施例19
CO ₂	総発泡剤のwt%	100	75	59	42	67	50	33
HFC-134a	総発泡剤のwt%	0	25	41	58	0	0	0
HFC-134a	総発泡剤のモル%	0	0.13	0.23	0.37	0	0	0
HFC-365mfc	総発泡剤のwt%	0	0.0	0.0	0.0	33	50	67
HFC-365mfc	総発泡剤のモル%	0	0	0	0	0.13	0.23	0.37
総発泡剤	pph	4.8	5.6	6.3	7.1	6.3	7.4	9.0
発泡剤の総モル数	mol/100g PS	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
フォーム密度	kg/m ³	42.5	42.8	43.6	42.9	43.3	42.6	42.9
平均気泡サイズ	mm	0.15	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14
平均連続気泡含量	%	50.2	40.4	21.9	51.8	6.0	11.7	6.7
29日 lambda	mW/m ² K (AT 10°C)	32.0	31.3	30.9	31.9	30.4	30.4	27.0

10

20

【0085】

実施例17～19は、液体HFCがCO₂発泡剤を用いる熱可塑性フォームへのカーボンブラックの混入を促進し、かつCO₂のみ又はHFC-134aと共に含む発泡剤を用いた場合よりも連続気泡含量を低くしかつ熱伝導性を低くすることを示している。

30

【0086】

他の発泡剤組成物及びポリマー樹脂についても、実施例1～19と同様の結果が得られることは予想されるであろう。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 June 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/50173 A2

(51) International Patent Classification: C08J 9/00 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US01/45091

(22) International Filing Date: 29 November 2001 (29.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/257,482 21 December 2000 (21.12.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. [US/US]; Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CE, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report



(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): DUFFY, John, D. [GB/FR]; 2, square d'Helsinki, F-67610 La Wantzenau (FR); GRIFFIN, Warren, H. [US/US]; 9151 Heatherfield Lane, Saginaw, MI 48609 (US).

(74) Agent: MORK, Steven, W.; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/50173 A2

(54) Title: BLOWING AGENT COMPOSITION AND POLYMERIC FOAM CONTAINING A NORMALLY-LIQUID HYDROFLUOROCARBON AND CARBON DIOXIDE

(57) Abstract: The present invention relates to blowing agent compositions for polymeric foams that contain carbon dioxide and a hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C. The present invention also relates to processes for preparing polymeric foam using such blowing agent compositions, foamable polymer compositions containing such blowing agents, and polymeric foams containing such blowing agent compositions. Suitable blowing agent combinations include: (a) a composition containing carbon dioxide and at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 30°C to 120°C that is essentially free of other low boiling ethers and hydrocarbons; (b) a composition containing greater than 50 weight-percent carbon dioxide and at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher to 120°C; and (c) carbon dioxide and one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

**BLOWING AGENT COMPOSITION AND POLYMERIC FOAM CONTAINING A
NORMALLY-LIQUID HYDROFLUOROCARBON AND CARBON DIOXIDE**

The present invention relates to blowing agent
5 compositions containing carbon dioxide (CO₂) and a normally-
liquid hydrofluorocarbon (HFC), foamable polymer compositions
comprising a polymer and such blowing agent compositions, the
use of such compositions for preparing polymeric foam, and
polymeric foam containing residuals of the blowing agent
10 composition. A normally-liquid HFC has a boiling point of
14°C or higher, preferably 30°C or higher, and lower than
120°C at one atmosphere of pressure.

CO₂ is an attractive blowing agent for preparing
polymeric foam because it does not contribute to volatile
15 organic compound (VOC) emissions and poses little, if any,
risk to the Earth's ozone layer. However, as a sole blowing
agent, CO₂ tends to produce polymeric foam having a higher
percentage of open cells, smaller cell sizes, and a higher
thermal conductivity than is desirable, particularly for
20 thermal insulating applications. Furthermore, polymeric foams
having infrared blockers such as carbon black are difficult
to make using only CO₂ as a blowing agent.

Hydrofluorocarbons (HFCs) are also attractive blowing
agent components, particularly for preparing thermally
25 insulating polymeric foams. HFCs are increasingly attractive
as replacements for hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and
chlorofluorocarbons (CFCs), which can contribute to ozone
depletion. As with CO₂, HFCs pose little, if any, risk to the
Earth's ozone layer. Furthermore, HFCs have a thermal
30 conductivity lower than most polymers or blowing agents
(other than HCFCs and CFCs) so HFC residuals in a polymeric
foam can lower the foam's thermal conductivity.

Typically, HFCs in blowing agent compositions have a
boiling point of 14°C or less (HFC(g)). Unfortunately,
35 HFC(g)s permeate out of polymeric foam and escape into the

WO 02/50173

PCT/US01/45091

atmosphere, which can result in both an increase in the foam thermal conductivity and organic emissions.

A need exists in the art of blowing agents for a composition that is safe for the environment and produces thermally insulating polymeric foam. Preferably, the composition contains a HFC that remains in polymeric foam longer than HFC(g)s thereby slowing or reducing thermal conductivity increases and organic emission levels experienced when using HFC(g)s. More preferably, the composition comprises CO₂ and a HFC that at least partially compensates for CO₂ deficiencies.

"Hydrofluorocarbon" and "HFC" are interchangeable terms and refer to an organic compound containing hydrogen, carbon, and fluorine. The compound is substantially free of halogens other than fluorine.

"Boiling point" refers to the boiling point at one atmosphere pressure.

"Normally-gaseous material" refers to a material that has a boiling point lower than 14°C.

"Normally-liquid hydrofluorocarbon", "normally-liquid HFC", and "HFC(l)" are interchangeable terms and refer to a HFC that has a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C.

"Normally-gaseous hydrofluorocarbon", "normally-gaseous HFC", and "HFC(g)" are interchangeable terms and refer to a HFC that has a boiling point lower than 14°C.

"Low-boiling alcohol" and "LBA" are interchangeable terms and refer to an alcohol having a boiling point lower than 120°C.

"Low-boiling carbonyl compound" and "LBC" are interchangeable terms and refer to an aldehyde or a ketone having a boiling point lower than 120°C.

"Low-boiling hydrocarbons" and "LBHs" are interchangeable terms and refer to hydrocarbons having a boiling point lower than 55°C, including halogenated hydrocarbons.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

"Low-boiling ethers" and "LBEs" are interchangeable terms and refer to ethers having a boiling point lower than 55°C, including halogenated ethers.

"Fresh" refers to within one month, preferably within one week, more preferably within one day, still more preferably within one hour, most preferably immediately after manufacture.

A polymeric foam or blowing agent composition that is "essentially free" of a specified component or components refers, respectively, to a polymeric foam or blowing agent composition that contains ten weight-percent (wt%) or less, preferably five wt% or less, more preferably one wt% or less, still more preferably 0.5 wt% or less, most preferably zero wt% of the specified component(s) based, respectively, on foam or blowing agent composition weight.

A blowing agent composition "consisting essentially of" a specified component or components is free from any unspecified components at concentrations that modify how the composition performs in preparing polymeric foam. Commonly, a blowing agent composition "consisting essentially of" a specified component or components refers to a composition that contains 90 wt% or more, preferably 95 wt% or more, more preferably 99 wt% or more, still more preferably 99.5 wt% or more, most preferably 100 wt% of the specified component(s). Wt% is relative to weight of blowing agent composition.

In a first aspect, the present invention is a blowing agent composition comprising: (a) carbon dioxide; and (b) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 30°C or greater and lower than 120°C; said composition being essentially free of low-boiling ethers and low-boiling hydrocarbons other than (b). 1,1,1,3,3-pentafluorobutane is a preferred hydrofluorocarbon in the first aspect.

In a second aspect, the present invention is a blowing agent composition comprising: (a) carbon dioxide; and (b) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or

WO 02/50173

PCT/US01/45091

higher and lower than 120°C; wherein greater than 50 weight-
percent of the composition is carbon dioxide and wherein a
sufficient amount of (b) is present to produce a polymeric
foam having an improved skin quality, lower open cell content
5 (according to ASTM method D-6226), larger average cell size,
improved skin quality, or any combination thereof relative to
the same foam prepared using only carbon dioxide as a blowing
agent. Preferably, at least one hydrocarbon in (b) of the
second aspect is 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

10 One preferred embodiment of the second aspect further
comprises: (c) at least one hydrofluorocarbon having a
boiling point lower than 14°C; and (d) at least one additional
blowing agent selected from water, alcohols, ketones and
aldehydes; said alcohols, ketones and aldehydes having a
15 boiling point lower than 120°C at atmospheric pressure.

The first and second aspects of the invention can
further comprise additional blowing agents selected from
water and alcohols having a boiling point lower than 120°C,
particularly ethanol.

20 In a third aspect, the present invention is a blowing
agent composition consisting essentially of carbon dioxide
and one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or
higher and lower than 120°C. Carbon dioxide is preferably
liquefied in each of the embodiments of the first three
25 aspects.

In a fourth aspect, the present invention is a process
for preparing polymeric foam comprising expanding a foamable
polymer composition in a process suitable for forming a
polymeric foam using a blowing agent composition selected
30 from a group consisting of the blowing agent compositions of
the first three aspects.

In a fifth aspect, the present invention is a polymeric
foam comprising: (a) a polymer having cells defined therein;
(b) carbon dioxide; and (c) at least one hydrofluorocarbon
35 having a boiling point of 30°C or higher and lower than 120°C;

WO 02/50173

PCT/US01/45091

wherein at least a portion of (b) and (c) resides in said cells and said polymeric foam is essentially free of any low-boiling ethers or low-boiling hydrocarbons other than the hydrofluorocarbon (c).

5 In a sixth aspect, the present invention is a polymeric foam comprising: (a) a polymer having cells defined therein; (b) carbon dioxide; (c) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C; (d) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point lower than
10 14°C; (e) at least one additional blowing agent selected from water, alcohols, ketones, and aldehydes; said alcohols, ketones and aldehydes having a boiling point lower than 120°C; and (f) an infrared blocker selected from a group consisting of carbon black, graphite, gold, aluminum, and titanium
15 dioxide; wherein at least a portion of (b), (c), (d), and (e) reside in said cells and (f) is dispersed in said polymer.

Blowing agent components usually migrate from within polymeric foam and air migrates into polymeric foam over time. Therefore, preferably characterize polymeric foams
20 within the time frame set forth by "fresh", most preferably immediately after manufacture of the foam. Blowing agents have less of an opportunity to escape from a foam and air has less of an opportunity to migrate into a foam within the "fresh" time frame.

25 In a seventh aspect, the present invention is a foamable polymer composition comprising a thermoplastic polymer having dispersed therein a blowing agent composition selected from a group consisting of the blowing agents of the first three aspects of the present invention.

30 In an eighth aspect, the present invention is a foamable polymer composition comprising a thermoplastic polymer having dispersed therein an infrared blocker and a blowing agent composition that comprises carbon dioxide and a hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

The present invention addresses a need in the art for a blowing agent composition that is safe for the environment and produces a thermally insulating polymeric foam. The composition contains a HFC(l), which tends to remain in polymeric foam longer than HFC(g)s, slowing or reducing thermal conductivity increases and organic emission levels experienced when using HFC(g)s.

This invention relates to a blowing agent composition comprising CO₂ and a HFC(l). Some embodiments of the present invention may also comprise additional blowing agents.

Blowing agent compositions of the present invention contain an amount of CO₂ from greater than zero wt% up to, but not including, 100 wt% based on blowing agent composition weight. Herein, CO₂ in a blowing agent composition is preferably liquefied CO₂. The concentration of CO₂ is generally greater than 20 wt%, preferably greater than 30 wt%, more preferably greater than 40 wt%, and most preferably greater than 50 wt%, based on blowing agent composition weight.

Blowing agent compositions that are mostly (greater than 50 wt% based on blowing agent composition weight) CO₂ are desirable because CO₂ is a readily available material that is safe for Earth's atmosphere. However, experience shows that preparing thermoplastic foams using a blowing agent composition that is mostly CO₂ is difficult to process, often resulting in a foam having poor foam skin quality and an open-cell structure. Foams having poor skin quality have an unacceptable level of surface irregularities such as cracks, stretch marks, and ripples. Fabrication of thermoplastic foams containing infrared blockers, such as graphite and carbon black, are particularly challenging with a CO₂ blowing agent and often results in foams with smaller cell sizes, higher percentage of open cells, and/or more highly fractured skin surfaces than foams prepared without the infrared blockers.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

The present invention is the result of discovering that including at least one HFC(l) with CO₂ can overcome the difficulties associated with a CO₂ blowing agent.

Surprisingly, including one part per hundred or more, preferably two parts or more, more preferably three parts or more HFC(l), by weight of a polymer resin, in a CO₂ blowing agent composition is generally sufficient to prepare a polymeric foam that has better skin quality (fewer surface irregularities), larger average cell size, lower open-cell content, or any combination thereof as compared to the same foam prepared using only CO₂ as a blowing agent.

HFC(l)s are also particularly desirable in preparing thermally insulating foam. HFCs, in general, have a lower thermal conductivity than polymers. Therefore, residual HFC in a polymeric foam typically lowers the foam's thermal conductivity relative to a similar polymeric foam without the residual HFC. HFC(l)s have a lower vapor pressure than HFC(g)s, therefore they tend to permeate out of polymeric foam less readily than HFC(g)s. As a result, blowing agent compositions containing an HFC(l) produce a polymeric foam that demonstrates a slower thermal conductivity increase over time than a polymeric foam prepared using a HFC(g) instead of HFC(l). Furthermore, because HFC(l)s tend to remain in a foam longer than HFC(g)s, they contribute less to organic emissions than HFC(g)s. HFC(l)s are also easier to handle than normally-gaseous materials because of their lower vapor pressure. For example, pressure liquefaction commonly used for normally-gaseous materials is not necessary for HFC(l)s.

HFC(l)s suitable for use in the present invention include any HFC having a boiling point of 14°C or higher, preferably 30°C or higher, and lower than 120°C. Examples of suitable HFC(l)s include aliphatic compounds such as 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), 1-fluorobutane, nonafluorocyclopentane, perfluoro-2-methylbutane, 1-

WO 02/50173

PCT/US01/45091

fluorohexane, perfluoro-2,3-dimethylbutane, perfluoro-1,2-dimethylcyclobutane, perfluorohexane, perfluoroisohexane, perfluorocyclohexane, perfluoroheptane, perfluoroethylcyclohexane, perfluoro-1,3-dimethyl
5 cyclohexane, and perfluorooctane; as well as aromatic compounds such as fluorobenzene, 1,2-difluorobenzene; 1,4-difluorobenzene, 1,3-difluorobenzene; 1,3,5-trifluorobenzene; 1,2,4,5-tetrafluorobenzene, 1,2,3,5-tetrafluorobenzene, 1,2,3,4-tetrafluorobenzene, pentafluorobenzene,
10 hexafluorobenzene, and 1-fluro-3-(trifluoromethyl)benzene. Aromatic HFCs may be especially compatible with aromatic polymers and, as a result, remain within polymeric foam prepared with an aromatic polymer longer than non-aromatic HFCs. Therefore, aromatic HFCs may be attractive for use
15 with aromatic polymers. In general, HFC-365mfc and HFC-245fa are preferred due to their increasing availability and ease of use, with HFC-365mfc more preferred because it has a higher boiling point than HFC-245fa. The HFC(1)s having a boiling point greater than 30°C, such as HFC-365mfc, are
20 particularly desirable because they do not require liquefaction during foam processing.

Additionally, within the blowing agent compositions of the present invention, the HFC(1) preferably has a boiling point of 30°C or greater if the composition comprises CO₂ and
25 only one HFC(1); and the composition is essentially free of low-boiling ethers and low-boiling hydrocarbons other than the HFC(1).

The HFC(1) in a blowing agent composition can have a boiling point of 14°C or higher to 120°C if: (a) greater than
30 50 wt% of the blowing agent composition is CO₂, and the composition contains at least one HFC(1); (b) greater than 50 wt% of the composition is CO₂ and the composition further comprises a HFC having a boiling point lower than 14°C and at least one additional blowing agent selected from water, low-

WO 02/50173

PCT/US01/45091

boiling alcohols and low boiling carbonyl compounds; or (c) the composition consists essentially of CO₂ and one HFC.

The concentration of HFC(1), relative to the total weight of blowing agent composition, is greater than zero wt%, typically one wt% or more, preferably two wt% or more, more preferably three wt% or more; and typically 95 wt% or less. Above 95 wt%, excessive polymer plasticization occurs, yielding poor polymeric foam. The concentration of HFC(1) relative to the blowing agent composition, for example, can be 5 wt% or more, 10 wt% or more, 25 wt% or more; 50 wt% or more wt%, or 75 wt% or more as desired.

The blowing agent composition may further comprise at least one additional blowing agent. Additional blowing agents are useful for reducing polymeric foam density by increasing total moles of blowing agent. Preferably, additional blowing agents allow one to increase moles of blowing agent without suffering from at least one of the following: decreased cell size, increased density, decreased dimensional stability, and increased cost.

Additional blowing agents include physical and chemical blowing agents. Suitable physical blowing agents include water; HFC(g)s such as methyl fluoride, difluoromethane (HFC-32), perfluoromethane, ethyl fluoride (HFC-161), 1,1-difluoroethane (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), pentafluoroethane (HFC-125), perfluoroethane, 2,2-difluoropropane (HFC-272fb), 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb), and 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea); inorganic gases such as argon, nitrogen, and air; organic blowing agents such as aliphatic hydrocarbons having from one to nine carbons (C₁-C₉) including methane, ethane, propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane, neopentane, cyclobutane, and cyclopentane; fully and partially halogenated aliphatic hydrocarbons having from one to four carbons (C₁-C₄); and aliphatic alcohols having from one to five carbons (C₁-C₅)

WO 02/50173

PCT/US01/45091

such as methanol, ethanol, n-propanol, and isopropanol; carbonyl containing compounds such as acetone, 2-butanone, and acetaldehyde. Suitable chemical blowing agents include azodicarbonamide, azodiisobutyronitrile, benzenesulfo-
5 hydrazide, 4,4-oxybenzene sulfonyl semi-carbazide, p-toluene sulfonyl semi-carbazide, barium azodicarboxylate, N,N'-dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamide, trihydrazino triazine and sodium bicarbonate. Preferred additional blowing agents include LBAs such as methanol, ethanol, and isopropanol; LBCs
10 such as acetone, 2-butanone, and acetaldehyde; water; and HFC(g)s.

In general, the concentration of any individual additional blowing agent is desirably below the solubility limit of that blowing agent in the polymer, taking into
15 account the presence of the rest of the blowing agent composition. A skilled artisan can, without undue experimentation, determine appropriate amounts of additional blowing agents for a given blowing agent composition. Additional blowing agents can comprise 20 wt% or less, more
20 generally 30 wt% or less, still more generally 40 wt% or less, most generally 60 wt% or less of the blowing agent composition. The blowing agent composition can be substantially free of any additional blowing agent.

HFC(l), CO₂, and any additional blowing agents account
25 for 100 wt% of the blowing agent composition.

One example of a suitable blowing agent composition has 30 wt% to 70 wt% (inclusive) HFC-365mfc with the balance to 100 wt% being CO₂.

Another example of a suitable blowing agent composition
30 is 20-30 wt% HFC-365mfc, and the balance to 100 wt% being CO₂ and at least one additional blowing agent (preferably HFC-134a, ethanol, or a mixture thereof).

The present invention further relates to a process for preparing a polymeric foam by expanding a polymer in a
35 process suitable for forming a polymeric foam and using a blowing agent composition of the present invention.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

Typically, the blowing agent composition is present at a concentration, by weight relative to polymer weight, of greater than zero parts per hundred (pph) and less than or equal to 20 pph. Blowing agent compositions above 20 pph, based on polymer, produce polymeric foam having undesirable properties such as higher densities than desired for insulation applications. The concentration of blowing agent composition, based on polymer weight, desirably is 4 pph or more, preferably 5 pph or more; and 18 pph or less, preferably 15 pph or less, more preferably 12 pph or less.

Any conventional blown foam process is suitable for preparing a polymeric foam using the blowing agent composition of this invention. Generally, prepare a polymeric foam by plasticizing a polymer (typically heat plasticizing a thermoplastic polymer), incorporating therein a blowing agent composition at an initial pressure to form a foamable polymer composition, exposing the foamable polymer composition to a foaming pressure that is lower than the initial pressure, and allowing the foamable polymer composition to expand into a polymeric foam. Normally, plasticize a thermoplastic polymer by heating it to a processing temperature at or above the polymer's glass transition temperature, forming a heat plasticized polymer composition. Add the blowing agent composition to the heat plasticized polymer composition to form a foamable polymer composition. Add components of the blowing agent composition individually or in any number of combinations. Incorporate the blowing agent composition into the plasticized polymer composition by a batch or continuous process, such as mixing with an extruder or mixer blender. The initial pressure is sufficient to prevent substantial expansion of the foamable polymer composition and to generally disperse the blowing agent therein. The initial pressure is often greater than atmospheric pressure (760 mm of mercury). Either reduce the pressure around the foamable polymer composition to a foaming pressure or transport the foamable polymer composition into a

WO 02/50173

PCT/US01/45091

foaming zone at a foaming pressure to initiate expansion of the foamable polymer composition into a foam. The foaming pressure is less than the initial pressure and can be above or below atmospheric pressure, but is typically atmospheric pressure. The foaming pressure is sufficiently low to allow the blowing agent composition to expand the foamable polymer composition.

Cooling the heat plasticized foamable polymer composition below the processing temperature prior to exposing the foamable polymer composition to the foaming pressure can improve polymeric foam properties. One may cool the foamable polymer composition in an extruder or other mixing device or in separate heat exchangers.

A skilled artisan recognizes there are many variations of the general procedure as well as other ways to prepare polymeric foam that are suitable within the present invention. For example, USP 4,323,528 discloses a process for making polyolefin foams via an accumulating extrusion process. The accumulating extrusion process comprises: 1) mixing a thermoplastic material and a blowing agent composition to form a foamable polymer composition; 2) extruding the foamable polymer composition into a holding zone maintained at a temperature and pressure that precludes foaming; the holding zone has a die defining an orifice opening into a zone of lower pressure at which the foamable polymer composition foams and an openable gate closing the die orifice; 3) periodically opening the gate and, substantially concurrently, applying mechanical pressure by means of a movable ram on the foamable polymer composition to eject it from the holding zone through the die orifice into the zone of lower pressure, and 5) allowing the ejected foamable polymer composition to expand to form the polymeric foam.

Suitable polymers for use in the present invention include thermoplastic polymers, particularly those from a group consisting of vinyl aromatic polymers such as

WO 02/50173

PCT/US01/45091

polystyrene; rubber-modified vinyl aromatic polymers such as high impact polystyrenes (HIPS); vinyl aromatic copolymers such as styrene/acrylonitrile or styrene/butadiene; hydrogenated vinyl aromatic polymers and copolymers such as hydrogenated polystyrene and hydrogenated styrene/butadiene copolymers; alpha-olefin homopolymers such as low density polyethylene, high density polyethylene and polypropylene; linear low density polyethylene (an ethylene/octene-1 copolymer) and other copolymers of ethylene with a copolymerizable, mono-ethylenically unsaturated monomer such as an alpha-olefin having from 3 to 20 carbon atoms; copolymers of propylene with a copolymerizable, mono-ethylenically unsaturated monomer such as an alpha-olefin having from 4 to 20 carbon atoms, copolymers of ethylene with a vinyl aromatic monomer, such as ethylene/styrene interpolymers; ethylene/propylene copolymers; copolymers of ethylene with an alkane such as an ethylene/hexane copolymer; thermoplastic polyurethanes (TPU's); and blends or mixtures thereof, especially blends of polystyrene and an ethylene/styrene interpolymer.

Other suitable polymers include polyvinyl chloride, polycarbonates, polyamides, polyimides, polyesters such as polyethylene terephthalate, polyester copolymers and modified polyesters such as polyethylene terephthalate-glycol (PETG), phenol-formaldehyde resins, thermoplastic polyurethanes (TPUs), biodegradable polysaccharides such as starch, and polylactic acid polymers and copolymers.

The polymer is preferably polyethylene (PE), polystyrene (PS), polypropylene (PP), a blend of PS and an ethylene/styrene interpolymer (ESI), a blend of ESI and PE, a blend of ESI and PP, a blend of PS, PE and ESI or a blend of ESI with any one or more polyolefin or ethylene/alpha-olefin copolymers, terpolymers or interpolymers produced using a metallocene catalyst or a constrained geometry catalyst (such as The Dow Chemical Company's INSITE[®] catalysts, INSITE is a

WO 02/50173

PCT/US01/45091

trademark of The Dow Chemical Company). A more preferred polymer is PS.

Foamable polymer compositions can include additional additives, such as those that are common for use in preparing
5 blown polymeric foam. Examples of suitable additional additives include pigments, viscosity modifiers, flame retardants, infrared blockers (such as those selected from a group consisting of carbon black, graphite, gold, aluminum, and titanium dioxide), nucleating agents, permeation
10 modifiers, and extrusion aids. Additional additives typically become dispersed within the polymer.

The present invention still further relates to a blown polymeric foam containing residuals from the blowing agent composition including a HFC(1) and CO₂. The polymeric foam may
15 further contain additional blowing agents when they are included in the blowing agent composition. One may identify the presence of a HFC(1), CO₂, and any additional blowing agents using standard analytical techniques, such as gas chromatography. Polymeric foams of the present invention are
20 particularly useful as thermal insulators.

Polymeric foams of the present invention may take any physical configuration know in the art, such as sheet, plank, or coalesced, parallel strands and sheets. The polymeric
25 foam is preferably a plank, more preferably a plank having a cross-section of 30 square centimeters (cm²) or more and a cross-section thickness in a minor dimension of 0.25 inch (6.4 millimeters (mm)) or greater, more preferably 0.375 inch (9.5 mm) or greater, and still more preferably 0.5 inch (12.7 mm) or greater. A polymeric foam having a minor dimension of
30 up to 8 inches (200 mm) is possible. The upper limit for the minor dimension is limited by foaming equipment limitations. Given large enough equipment, a minor dimension above 8 inches (200 mm) is conceivable.

Polymeric foams of the present invention preferably have
35 a density of 10 kilograms per cubic meter (kg/m³) or greater, normally 25 kg/m³ or greater; and 100 kg/m³ or less, normally

WO 02/50173

PCT/US01/45091

45 kg/m³ or less. Foams having a density below 10 kg/m³ generally lack a desired structural integrity. Polymeric foam of the present invention may have a density up to, but not including, that of a combination of the polymer and additives used in preparing the foam.

5 Polymeric foam of the present invention can be open-celled (having greater than 20% open-cell content) or close-celled (having less than 20% open-cell content), but foam that has less than 10 percent open-celled content is preferable because it generally has a lower thermal conductivity than a more open-celled foam. Measure open-cell content according to American Society for Testing and Materials (ASTM) method D2856-A. Typically, a polymeric foam of the present invention has a thermal conductivity 90 days after preparation (as determined according to standard method EN28301 using a sample temperature of 10°C) of 35 milliWatt per meter-Kelvin (mW/m•K) or less, preferably 33 mW/m•K or less.

10 Polymeric foams of the present invention have an average cell size greater than 0.05 millimeters (mm), preferably greater than 0.075 mm, more preferably greater than 0.1 mm, and less than 2 mm, preferably less than 1.2 mm. Determine average cell size using ATSM method D3576 with the following modifications: (1) image a foam using optical or electron microscopy rather than projecting the image on a screen; and (2) scribe a line of known length that spans greater than 15 cells rather than scribing a 30 mm line.

15 The following examples further illustrate but do not limit the scope of the invention. For the following examples, determine density according to ASTM method D-1622, average cell size according to ASTM method D-3576 with the earlier mentioned modifications, open-cell content according to ASTM method D-2856, and thermal conductivity according to standard method EN-28301 using a sample temperature of 10°C. Measure thermal conductivity values for each foam either 29 days after manufacturing (29-day lambda) or 90 days after

WO 02/50173

PCT/US01/45091

manufacturing (90-day lambda), as indicated below. All pph values in the Comparative Examples and Examples are weight parts per hundred weight parts polymer resin.

Measure residual blowing agent in a foam using headspace gas-chromatography. Place a 5 gram sample of foam in a vacuum oven, purge with helium for 2-3 minutes, apply a vacuum, and then heat the sample in the oven to 160°C while under vacuum. Inject a sample of gas from the vacuum oven into a gas chromatograph equipped with 2 different columns: (1) 5% SP 1200 plus 1.75% Bentone on Chromosorb W-HP, and (2) Hayesep Q. The oven temperature for the columns is 130°C. The first column separates volatile aromatic and unsaturated organics. The second column separates carbon monoxide and carbon dioxide and air. Use a Type Carle Series 400 detector to measure gas components through the columns.

Comparative Example (Comp Ex) A: PS Foam Blown with Only Carbon Dioxide

Melt 100 weight parts of PS resin (90 weight parts XZ40 PS resin and 10 weight parts PS680 resin, both from The Dow Chemical Company) in a 50 mm single screw extruder at 200°C together with 2.8 parts per hundred (pph) hexabromocyclododecane, 0.15 pph copper phthalocyanine concentrate (20 wt% copper phthalocyanine in PS resin), 0.2 pph barium stearate, 0.4 pph linear low density polyethylene (DOWLEX® 2247A, DOWLEX is a trademark of The Dow Chemical Company), and 0.15 pph tetrasodiumpyrophosphate to form a polymer melt. XZ40 PS resin is a has a weight average molecular weight (M_w) of 151,000; a polydispersity (M_w/M_n) of 3.1; and a melt flow index (MFI) of 33 grams per 10 minutes (g/10 min). Determine MFI using ASTM method D-1238 (190°C, 5 kg load).

Inject 4.7 pph CO₂ into the polymer melt at a pressure of 164 bar (16.4 megaPascals (MPa)) and mix. Cool to 125°C and expand the polymer mix through a slit die (50 mm wide with a

WO 02/50173

PCT/US01/45091

0.8 mm opening) to atmospheric pressure, forming a 30 mm thick and 180 mm wide polymeric foam (Comp Ex A).

Properties for Comp Ex A are in Table 1, below.

Example (Ex) 1-3: PS Foam Blown with Carbon Dioxide and HFC-365mfc

Prepare Ex 1-3 in a manner similar to Comp Ex A, using a blowing agent composition consisting of CO₂ and HFC-365mfc (from Atofina) for the blowing agent. The concentration of CO₂ and HFC-365mfc for each Ex is in Table 1. Maintain the total moles of blowing agent per 100 grams of PS (mol/100gPS) at 0.10-0.11 in an effort to maintain a constant amount of blowing agent molecules.

Table 1.

Property	Units	Comp Ex A	Ex 1	Ex 2	Ex 3
CO ₂ Concentration	wt% of blowing agent composition	100	68	51	32
HFC-365mfc Concentration	wt% of blowing agent composition	0	32	49	66
Blowing Agent Composition Concentration	pph based on PS	4.7	5.9	7.1	8.8
Total Blowing Agent	mol/100gPS	0.11	0.11	0.11	0.10
Residual HFC-365mfc 90 days after manufacture	Wt% relative to PS resin weight	0	30	42	49
Density	kg/m ³	41	40	38	38
Average Cell Size	mm	0.2	0.2	0.2	0.3
Open-Cell Content	percent	0.8	0.7	2.2	2.7
90-Day Lambda	mW/m ² K	36	34	33	31

Ex 1-3 illustrate that replacing CO₂ with HFC-365mfc in a blowing agent composition for PS foam produces a PS foam with lower 90-day thermal conductivities than a similar foam blown with only CO₂ (Comp Ex A). Ex 1-3 also retain a measurable amount of HFC-365mfc in the foam 90 days after manufacture.

Ex 3 further illustrates that a blowing agent composition containing 32 wt% HFC-365mfc, an HFC(1), and 68

WO 02/50173

PCT/US01/45091

wt% CO₂ produces a foam having a larger average cell size than a similar foam prepared with only CO₂ (Comp Ex A).

Comp Ex B: PS Foam Blown with Carbon Dioxide and HFC-134a

Prepare a foam in a manner similar to Comp Ex A except
5 use a blowing agent composition consisting of 70 wt% CO₂ and 30 wt% HFC-134a. The blowing agent composition comprises 5.9 pph of blowing agent (based on PS weight) and 0.11 mol/100gPS of blowing agent. Foam properties for Comp Ex B are in Table 2, below.

10 Ex 4-6: PS Foam Blown with Carbon Dioxide, HFC-134a, and HFC-365mfc

Prepare Ex 4-6 in a manner similar to Comp Ex B except
replace a portion of the CO₂ and HFC-134a with HFC-365mfc.
Table 2 contains ratios each component in the blowing agent
15 composition along with foam parameters for each of Ex 4-6.
Maintain the total mol/100gPS of blowing agent at 0.10-0.11 in an effort to maintain a constant amount of blowing agent molecules.

Ex 4-6 illustrates that replacing CO₂ and HFC-134a with
20 HFC-365mfc (an HFC with a boiling point of greater than 30°C) in a blowing agent composition for PS foam produces PS with lower 90-day thermal conductivities and larger average cell sizes. Data in Table 2 for Ex 4-6 also illustrate that HFC-365mfc remains in a PS foam longer than HFC-134a.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

Table 2.

Property	Units	Comp Ex B	Ex 4	Ex 5	Ex 6
CO ₂ Concentration	wt% of blowing agent composition	70	57	55	32
HFC-134a Concentration	wt% of blowing agent composition	30	31	14	0
HFC-365mfc Concentration	wt% of blowing agent composition	0	12	31	68
Blowing Agent Composition Concentration	pph based on PS	5.9	6.35	6.5	8.8
Total Blowing Agent	mol/100gPS	0.11	0.11	0.10	0.10
Residual HFC-134a 90 days after manufacture	wt% relative to PS resin weight	23	26	7	0
	% of original loading	77	85	50	--
Residual HFC-365mfc 90 days after manufacture	wt% relative to PS resin weight	0	11	22	49
	% of original loading	--	92	71	72
Density	kg/m ³	48	47	36	38
Average Cell Size	mm	0.15	0.22	0.19	0.26
Open-Cell Content	percent	0	0	1	3
90-Day Lambda	mW/m ² K	33	30	32	31

Ex 7-9: PS Blown with Carbon Dioxide and HFC-245fa

- Prepare Ex 7-9 in a manner similar to Comp Ex A except
- 5 use a blowing agent composition consisting of CO₂ and HFC-245fa. Table 3 contains blowing agent composition ratios and foam properties for Ex 7-9 and Comp Ex A.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

Table 3.

Property	Units	Comp Ex A	Ex 7	Ex 8	Ex 9
CO ₂ Concentration	wt% of blowing agent composition	100	81	66	57
HFC-245fa Concentration	wt% of blowing agent composition	0	19	34	43
Blowing Agent Composition Concentration	pph based on PS	4.7	5.2	5.9	6.9
Total Blowing Agent	mol/100gPS	0.11	0.1	0.1	0.1
Residual HFC-245fa 90 days after manufacture	wt% relative to PS resin weight	0	6	19	24
Density	kg/m ³	41	39	41	40
Average Cell Size	mm	0.21	0.25	0.25	0.27
90-Day Lambda	mW/m ² K	36	34	33	34

Ex 7-9 illustrate that partially replacing CO₂ in a blowing agent composition for PS foam with HFC-245fa, a HFC(1), produces PS foam with a lower 90-day lambda and larger average cell size.

Ex 7-9 further illustrate that HFC-245fa, a HFC(1), in combination with CO₂ produces a polymeric foam having a larger average cell size relative to a foam prepared using only CO₂ as a blowing agent.

10 Ex 11-12: PS Foam Blown with Carbon Dioxide, HFC-365mfc, and HFC-245fa

Prepare Ex 11-12 in a manner similar to Comp Ex A except use a blowing agent composition consisting of CO₂, HFC-365mfc, and HFC-245fa. Table 5 contains blowing agent composition ratios and foam properties for Comp Ex A and Ex 11-12.

Ex 11-12 illustrate that by partially replacing CO₂ with HFC-365mfc and HFC-245fa in a blowing agent composition for PS foam produces a PS foam having a lower 90-day lambda value than a similar PS foam blown with only CO₂ (Comp Ex A).

WO 02/50173

PCT/US01/45091

Table 5.

Property	Units	Comp Ex A	Ex 11	Ex 12
CO ₂ Concentration	wt% of blowing agent composition	100	74	55
HFC-365mfc Concentration	wt% of blowing agent composition	0	17	30
HFC-245fa Concentration	wt% of blowing agent composition	0	9	15
Blowing Agent Composition Concentration	pph based on PS	4.7	5.7	6.6
Total Blowing Agent	mol/100gPS	0.1	0.1	0.1
Residual HFC-365mfc 90 days after manufacture	Wt% relative to PS resin weight	--	17	22
Residual HFC-245fa 90 days after manufacture	Wt% relative to PS resin weight	--	0	1.5
Density	kg/m ³	41	41	40
Average Cell Size	mm	0.21	0.2	0.3
Open-Cell Content	percent	0.83	1.0	2.3
90-Day Lambda	mW/m ² K	36	35	34

Ex 13-15: PS Foam using Blowing Agent Composition Comprising Ethanol

- 5 Prepare Ex 13-15 in a manner similar to Comp Ex A except use blowing agent compositions containing CO₂, an HFC, and ethanol. Table 6 contains blowing agent compositions and properties for Ex 13-15.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

Table 6.

Property	Units	Ex 13	Ex 14	Ex 15
CO ₂ Concentration	wt% of blowing agent composition	51	51	53
HFC-365mfc Concentration	wt% of blowing agent composition	21	26	0
HFC-245fa Concentration	wt% of blowing agent composition	14	0	27
HFC-134a Concentration	wt% of blowing agent composition	0	13	0
Ethanol Concentration	wt% of blowing agent composition	14	10	20
Blowing Agent Composition Concentration	pph based on PS	7.1	7.65	7.4
Total Blowing Agent	mol/100gPS	0.12	0.13	0.14
Residual HFC-365mfc 90 days after manufacture	Wt% relative to PS resin weight	14	23	0
Residual HFC-245fa 90 days after manufacture	Wt% relative to PS resin weight	10	9	18
Density	kg/m ³	33	35	34
Average Cell Size	mm	0.27	0.17	0.25
Open-Cell Content	percent	1.5	0.9	0.6
90-Day Lambda	mW/m ² K	34	35	35

Ex 13-15 illustrate that low boiling alcohols, specifically ethanol, can be part of a PS foam blowing agent composition along with CO₂ and one or more HFC having a boiling point of 14°C or higher.

Comp Ex C: Carbon Black Containing Foam

Prepare Comp Ex C by melt-blending in a 64 mm single screw extruder PS resin (M_w of 163,000 and M_w/M_n of 2.44; MFI of 11 g/10 min) with 5 pph of carbon black concentrate (concentrate is 50% by weight AROSPERSE[®] carbon black in polystyrene resin; AROSPERSE is a trademark of the J. M. Huber Corporation and is available from Engineered Carbons, Inc.), 2.8 pph hexabromocyclododecane, 0.2 pph barium stearate, 0.2 pph DOWLEX 2247A linear low density

WO 02/50173

PCT/US01/45091

polyethylene, and 0.15 pph tetrasodiumpyrophosphate to form a polymer melt. All pph values are relative to weight parts of PS resin (including both neat PS resin and that in the carbon black concentrate). Heat the polymer melt to 200°C and inject
5 4.7 pph CO₂. Cool the polymer melt to 123°C and extrude through a slit die 50 mm wide having a gap of 1.8 mm. The polymer melt fractures during extrusion when forming to a 25 mm thick and 180 mm wide polymeric foam board.

Ex 16: Carbon Black with HFC-365mfc and CO₂

10 Prepare Ex 16 as described for Comp Ex C using 0.11 mol/100gPS of a blowing agent composition consisting of 39 wt% CO₂ and 61 wt% HFC-365mfc (wt% based on blowing agent composition weight). Extrude and form into a continuous board 25 mm thick and 180 mm wide. The resulting foam
15 contains 2.5 pph carbon black, has a density of 52 kg/m³, an open-cell content of 4.4%, and is free from surface fractures.

Ex 16 illustrates, in light of Comp Ex C, that HFC-365mfc can act as an aid in manufacturing a carbon black-
20 containing PS foam using a CO₂ blowing agent composition in a formulation and under condition that, in the absence of HFC-365mfc, fractures during extrusion.

Comp Ex D,E,F, and G

Prepare Comp Ex D by melt-blending in a 64 mm single
25 screw extruder PS resin (M_w of 168,000 and M_w/M_n of 2.44; MFI of 11 g/10 min) with 15 pph carbon black concentrate (33 wt% SEVACARB[®] MT-LS carbon black in the PS resin described; SEVACARB is a trademark of Columbian Chemicals Company), 2.6 pph hexabromocyclododecane, 0.2 pph barium stearate, 0.4 pph
30 DOWLEX 2247A linear low density polyethylene, and 0.2 pph tetrasodiumpyrophosphate to form a polymer melt. All pph are weight parts relative to weight parts PS resin (including both neat PS resin and that from the carbon black

WO 02/50173

PCT/US01/45091

concentrate). Heat the polymer melt to 200°C and inject 4.8 pph CO₂. Cool the polymer melt to 125°C and extrude through a slit die 50 mm wide having a gap of 1 mm to produce Comp Ex D.

- 5 Prepare Comp Ex E, F, and G with the same formulation, processing equipment, and conditions as for Comp Ex D, but replace a portion of the CO₂ with HFC-134a. Table 7 shows the concentrations of CO₂ and HFC-134a for Comp Ex D-G.

Ex 17 - 19

- 10 Prepare Ex 17-19 with the same formulation, processing equipment, and conditions as for Comp Ex D, replacing a portion of the CO₂ with HFC-365mfc at the same molar levels as the HFC-134a in Comp Ex E, F, and G. Table 7 contains relative concentrations of blowing agent components.

- 15 Comparing Comp Ex E-G with Comp Ex D, reveals little change in any foam properties as HFC-134a replaces CO₂. In contrast, a comparison of Ex 17-19 with Comp Ex D, or with Comp Ex E - G, reveals that the average open cell percent decreases dramatically with use of HFC-365mfc. Lambda values
20 are also lower in Ex 17-19 than in Comp Ex E-G.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

Table 7

Component/ Property	Units	Comp Ex D	Comp Ex E	Comp Ex F	Comp Ex G	Ex 17	Ex 18	Ex 19
CO ₂	wt% of total blowing agent	100	75	59	42	67	50	33
HFC-134a	wt% of total blowing agent	0	25	41	58	0	0	0
HFC-134a	mole fraction of total blowing agent	0	0.13	0.23	0.37	0	0	0
HFC-365mfc	wt% of total blowing agent	0	0.0	0.0	0.0	33	50	67
HFC-365mfc	mole fraction of total blowing agent	0	0	0	0	0.13	0.23	0.37
Total Bowing Agent	pph	4.8	5.6	6.3	7.1	6.3	7.4	9.0
Total Moles of Blowing Agent	mol/100g PS	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
Foam Density	kg/m ³	42.5	42.8	43.6	42.9	43.3	42.6	42.9
Average cell size	mm	0.15	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14
Average Open Cell	%	50.2	40.4	21.9	51.8	6.0	11.7	6.7
29 day lambda	mW/m*K (AT 10°C)	32.0	31.3	30.9	31.9	30.4	30.4	27.0

Ex 17-19 illustrate that a liquid HFC facilitates
incorporation carbon black into a thermoplastic foam using a
5 CO₂ blowing agent while achieving a lower open cell content
and a lower thermal conductivity than when using a blowing
agent containing CO₂ alone or with HFC-134a.

One may expect results similar to those of Ex 1-19 for
other blowing agent compositions and polymer resins disclosed
10 herein.

WO 02/50173

PCT/US01/45091

CLAIMS:

1. A blowing agent composition comprising:

- (a) carbon dioxide; and
- (b) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 30°C or higher and lower than 120°C;

said composition being essentially free of low-boiling ethers and low-boiling hydrocarbons other than (b).

2. A blowing agent composition comprising:

- (a) carbon dioxide; and
- (b) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C;

wherein greater than 50 weight-percent of the composition is carbon dioxide and wherein a sufficient amount of (b) is present to produce a polymeric foam having an improved skin quality, lower open cell content (according to ASTM method

3. The blowing agent composition of Claim 1 or Claim 2, further comprising at least one additional blowing agent selected from water and alcohols having a boiling point lower than 120°C at one atmosphere pressure.

4. The blowing agent composition of Claim 1 or Claim 2, wherein said blowing agent composition comprises only one hydrofluorocarbon.

5. The blowing agent composition of Claim 2, further comprising at least one hydrofluorocarbon having a boiling point lower than 14°C.

6. The blowing agent composition of Claim 2, further comprising:

- (c) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point lower than 14°C; and

WO 02/50173

PCT/US01/45091

- (d) at least one additional blowing agent selected from water, alcohols, ketones, and aldehydes; said alcohols, ketones and aldehydes having a boiling point lower than 120°C.
- 5
7. The blowing agent composition of Claim 6, wherein (b) is 1,1,1,3,3-pentafluorobutane; (c) is 1,1,1,2-tetrafluoroethane or 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane; and (d) is ethanol.
- 10
8. A blowing agent composition consisting essentially of carbon dioxide and one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C.
9. The blowing agent composition of Claim 1, Claim 2, or Claim 8, wherein said carbon dioxide is liquefied carbon dioxide.
- 15
10. The blowing agent composition of Claim 1, Claim 2, or Claim 8, wherein the hydrofluorocarbon is 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.
11. The blowing agent composition of Claim 1, Claim 2, or Claim 8, wherein the hydrofluorocarbon concentration is 30 wt% or higher and 70 wt% or less based on blowing agent composition weight.
- 20
12. A process for preparing polymeric foam comprising expanding a foamable composition in a process suitable for forming a polymeric foam using a blowing agent composition selected from a group consisting of the blowing agent compositions of Claims 1-11.
- 25
13. A polymeric foam comprising:
- (a) a polymer having cells defined therein;
- (b) carbon dioxide; and
- (c) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 30°C or higher and lower than 120°C;
- 30
- 27

WO 02/50173

PCT/US01/45091

wherein at least a portion of (b) and (c) resides in said cells and said polymeric foam is essentially free of any low-boiling ethers or low-boiling hydrocarbons other than the one hydrofluorocarbon.

5 14. The polymeric foam of Claim 13, wherein the hydrofluorocarbon is 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

 15. The polymeric foam of Claim 13, further containing an infrared blocker selected from a group consisting of carbon black, graphite, gold, aluminum, and titanium dioxide dispersed within said polymer.

10 16. A polymeric foam comprising:
 (a) a polymer having cells defined therein;
 (b) carbon dioxide;
 (c) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C;
 (d) at least one hydrofluorocarbon having a boiling point lower than 14°C;
 (e) at least one additional blowing agent selected from water, alcohols, ketones, and aldehydes; said alcohols, ketones and aldehydes having a boiling point lower than 120°C; and
 (f) an infrared blocker selected from a group consisting of carbon black, graphite, gold, aluminum, and titanium dioxide;

 wherein at least a portion of (b), (c), (d) and (e) reside in said cells and (f) is dispersed in said polymer.

 17. The polymeric foam of Claim 16, wherein (c) is 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

 18. A foamable composition comprising a thermoplastic polymer having dispersed therein a blowing

WO 02/50173

PCT/US01/45091

agent composition selected from a group consisting of the blowing agent compositions of Claims 1-11.

19. A foamable composition comprising a thermoplastic polymer having dispersed therein an infrared
5 blocker and a blowing agent composition that comprises carbon dioxide and a hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher.

20. The foamable composition of Claim 19, wherein said infrared blocker is selected from carbon black and
10 graphite.

【国際公開パンフレット(コレクション)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 June 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/050173 A3

- (51) International Patent Classification: C08J 9/12, 9/14, C09K 5/04
- (21) International Application Number: PCT/US01/45091
- (22) International Filing Date: 29 November 2001 (29.11.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/257,482 21 December 2000 (21.12.2000) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. [US/US]; Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674 (US).
- (72) Inventors; and
- (73) Inventors/Applicants (for US only): DUFFY, John, D. [GB/FR]; 2, square d'Helesinki, F-67610 La Wantzenau (FR); GRIFFIN, Warren, H. [US/US]; 9151 Heatherfield Lane, Saginaw, MI 48609 (US).
- (74) Agent: MORK, Steven, W.; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KL, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIP0 patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HE, IE, IT, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 15 May 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/050173 A3

(54) Title: BLOWING AGENT COMPOSITION AND POLYMERIC FOAM CONTAINING A NORMALLY-LIQUID HYDROFLUOROCARBON AND CARBON DIOXIDE

(57) Abstract: The present invention relates to blowing agent compositions for polymeric foams that contain carbon dioxide and a hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C. The present invention also relates to processes for preparing polymeric foam using such blowing agent compositions, fusible polymer compositions containing such blowing agents, and polymeric foams containing such blowing agent compositions. Suitable blowing agent combinations include: (a) a composition containing carbon dioxide and at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 30°C to 120°C that is essentially free of other low boiling ethers and hydrocarbons; (b) a composition containing greater than 50 weight-percent carbon dioxide and at least one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher to 120°C; and (c) carbon dioxide and one hydrofluorocarbon having a boiling point of 14°C or higher and lower than 120°C.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US-01/45091		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J9/12 C08J9/14 C09K5/04				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C09K				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DE 198 22 945 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 25 November 1999 (1999-11-25) claims 1,2,5,12 ---	1-20		
X	DE 198 22 944 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 25 November 1999 (1999-11-25) claims 1,3,5 ---	1-20		
X	US 5 182 308 A (VOELKER HEINZ ET AL) 26 January 1993 (1993-01-26) claim 1 ---	1-20		
X	DE 195 02 708 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 1 August 1996 (1996-08-01) column 2, line 23-26,50-52 ---	1-20		
	-/--			
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents : <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents; such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents; such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents; such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 3 September 2002		Date of mailing of the international search report 10/09/2002		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentean 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2018		Authorized officer Natus, G		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/US 01/45091

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 00 026 A (GEFINEX JACKON GMBH) 10 July 1997 (1997-07-10) column 3, line 41-43,48-52 ----	1-20
X	US 5 155 141 A (DEGER HANS-MATTHIAS ET AL) 13 October 1992 (1992-10-13) column 2, line 22-28,42-59 claims 1,4,5,12 ----	1-20
X	EP 0 842 972 A (CELOTEX CORP) 20 May 1998 (1998-05-20) claims 5,7 ----	1-20
X	WO 98 56847 A (ICI PLC) 17 December 1998 (1998-12-17) claim 9 ----	1-20
X	WO 99 05204 A (ICI PLC) 4 February 1999 (1999-02-04) claim 7 -----	1-20

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No.		
Information on patent family members		PCT/US 01/45091		
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 19822945	A	25-11-1999	DE 19822945 A1	25-11-1999
			WO 9961519 A1	02-12-1999
			EP 1080143 A1	07-03-2001
			JP 2002516369 T	04-06-2002
			US 6380275 B1	30-04-2002
DE 19822944	A	25-11-1999	DE 19822944 A1	25-11-1999
			WO 9961519 A1	02-12-1999
			EP 1080143 A1	07-03-2001
			JP 2002516369 T	04-06-2002
			US 6380275 B1	30-04-2002
US 5182308	A	26-01-1993	CA 2046127 A1	05-01-1992
			DE 59104659 D1	30-03-1995
			EP 0464581 A2	08-01-1992
			JP 4226547 A	17-08-1992
DE 19502708	A	01-08-1996	DE 19502708 A1	01-08-1996
			AT 164864 T	15-04-1998
			CN 1158626 A , B	03-09-1997
			DE 59501858 D1	14-05-1998
			WO 9614354 A2	17-05-1996
			EP 0766713 A1	09-04-1997
			ES 2117451 T3	01-08-1998
			JP 10508626 T	25-08-1998
			PL 320000 A1	01-09-1997
			US 6303667 B1	16-10-2001
			DE 19600026	A
US 5155141	A	13-10-1992	CA 2064283 A1	29-09-1992
			EP 0507214 A2	07-10-1992
			JP 5247250 A	24-09-1993
EP 0842972	A	20-05-1998	EP 0842972 A1	20-05-1998
WO 9856847	A	17-12-1998	AU 731538 B2	29-03-2001
			AU 8211998 A	30-12-1998
			BR 9810613 A	29-08-2000
			CN 1260809 T	19-07-2000
			DE 69803669 D1	14-03-2002
			DE 69803669 T2	14-08-2002
			WO 9856847 A1	17-12-1998
			EP 0990006 A1	05-04-2000
			JP 2002510343 T	02-04-2002
			NZ 501122 A	26-04-2002
			PL 337317 A1	14-08-2000
			SK 170899 A3	12-06-2000
			TR 9902970 T2	22-05-2000
			TW 432082 B	01-05-2001
			US 6248802 B1	19-06-2001
US 2002022674 A1	21-02-2002			
HU 0002900 A2	28-12-2000			
WO 9905204	A	04-02-1999	AU 9064398 A	16-02-1999
			BR 9810784 A	25-07-2000
			CN 1264400 T	23-08-2000
			WO 9905204 A1	04-02-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 01/45091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9905204 A		EP 1023367 A1	02-08-2000
		HU 0004077 A2	28-03-2001
		PL 338236 A1	09-10-2000
		SK 872000 A3	14-08-2000
		TR 20000192 T2	22-05-2000
		TW 461904 B	01-11-2001
		US 2002013379 A1	31-01-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH, GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,R O,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ダフィー, ジョン ディー.

フランス国, エフ - 6 7 6 1 0 ラ ワンツノー, スクワール デルサンキ, 2

(72)発明者 グリフィン, ウォーレン エイチ.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 0 9, サギノー, ハーザーフィールド レーン 9 1 5 1

Fターム(参考) 4F074 AA32 AC02 AC05 AC07 AC17 AG06 BA32 BA34 BA53 BA73

CA22 DA02 DA03 DA06 DA10

4J002 AB041 BB021 BB051 BB111 BB151 BC031 BC051 BC061 BD031 CC031

CF061 CF181 CG001 CK021 CL001 CM041 DA026 DA036 DA076 DA096

DE136 FD096