

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 649**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2008 E 16186886 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3135720**

54 Título: **Composición de agente expansionante de hidroc fluorolefina**

30 Prioridad:

29.03.2007 US 908751 P

13.09.2007 US 972037 P

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

23.02.2021

73 Titular/es:

ARKEMA, INC. (100.0%)

900 First Avenue, Bldg. 4-2

King of Prussia, PA 19406, US

72 Inventor/es:

CHEN, BENJAMIN;

ELSHEIKH, MAHER;

BONNET, PHILIPPE;

VAN HORN, BRETT y

COSTA, JOSEPH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 807 649 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de agente expansionante de hidroclorofluoroolefina

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con agentes expansionantes para espumas termoendurecibles. De un modo más particular, la presente invención se refiere al uso de la hidroclorofluoroolefina (HCFO) HCFO-1233zd sola o en combinación como un agente expansionante en la preparación de espumas termoendurecibles. La HCFO-1233zd de la presente invención es predominantemente el isómero trans.

Antecedentes de la invención

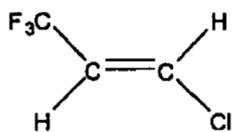
10 El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono, firmado en Octubre de 1987, ordenó la eliminación del uso de clorofluorocarburos (CFCs). Materiales más "respetuosos" con la capa de ozono, tales como hidrofluorocarburos (HFCs), por ejemplo HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarburos. Estos últimos compuestos han resultado ser gases de invernadero, causantes del calentamiento global y fueron regulados por el Protocolo de Kyoto sobre el Cambio Climático, firmado en 1998. Los materiales de sustitución emergentes, hidrofluoropropenos, mostraron ser aceptables para el medioambiente, es decir con un potencial nulo de agotamiento del ozono (ODP) y un potencial de calentamiento global (GWP) bajo y aceptable.

15 Agentes expansionantes actualmente utilizados para espumas termoendurecibles incluyen HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc que tienen un potencial de calentamiento global relativamente alto, y los hidrocarburos tales como isómeros de pentano son inflamables y presentan una baja eficiencia energética. Por tanto, se están buscando nuevos agentes expansionantes alternativos. Los materiales hidroolefínicos halogenados, tales como hidrofluoropropenos y/o hidroclorofluoropropenos, han generado interés como sustitutos de los HFCs. La estabilidad química inherente de estos materiales en la baja atmósfera proporciona el bajo potencial de calentamiento global y las propiedades de agotamiento del ozono nulas o casi nulas deseadas. El documento WO-A-2007 2703 describe una composición de agente expansionante muy similar, y una espuma obtenida a partir de la composición.

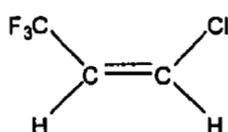
25 El objeto de la presente invención consiste en proporcionar nuevas composiciones que pueden servir como agentes expansionantes para espumas termoendurecibles que proporcionan características únicas para satisfacer las demandas de bajo o nulo potencial de agotamiento de ozono, inferior potencial de calentamiento global y que muestran baja toxicidad.

30 La presente invención se refiere al uso de agentes expansionantes con un potencial de agotamiento de ozono despreciable (bajo o nulo) y un bajo valor GWP, a base de hidroolefinas halogenadas insaturadas. Los agentes expansionantes comprenden la hidroclorofluoroolefina (HCFO), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), sola o en una combinación que incluye una hidrofluoroolefina (HFO), una hidroclorofluoroolefina (HCFO), un hidrofluorocarburo (HFC), un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, una cetona, un éter/diéter o dióxido de carbono. La HCFO-1233zd de la presente invención es predominantemente el isómero trans de HCFO-1233zd.

Los isómeros trans (E) y cis (Z) son como se ilustran:



35 **trans o E**



cis o Z

La hidroclorofluoroolefina (HCFO) HCFO-1233 ha sido propuesta como agente expansionante que muestra un bajo potencial de calentamiento global y un bajo valor de agotamiento de ozono. El bajo potencial de calentamiento global y el bajo valor de agotamiento de ozono son un resultado de la degradación atmosférica de las hidrohaleolefinas.

40 El isómero predominantemente trans de la hidroclorofluoroolefina HCFO-1233zd sola o en una combinación con HFOs, se puede emplear como un agente espumante para espumas termoendurecibles cuando se mezcla en una mezcla de polioles. Los productos resultantes muestran una superior calidad incluyendo una menor densidad y un factor k mejorado. El agente espumante se disuelve fácilmente en polímeros termoendurecibles y proporciona un grado de plastificación suficiente para producir espumas aceptables. La HCFO-1233zd es líquida a temperatura ambiente, lo cual permite su fácil manipulación tal como es deseable en diversas industrias, en particular para espumas de poliuretano. El componente HFO preferido contiene habitualmente 3 ó 4 átomos de carbono e incluye, pero no de forma limitativa, a pentafluoropropeno, tal como 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO 1225ye), tetrafluoropropeno, tal como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234ze), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234yf), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234ye), trifluoropropeno, tal como 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf). Realizaciones preferidas de la invención son composiciones de agentes expansionantes de hidroolefinas halogenadas insaturadas con puntos de ebullición normales inferiores a 60°C aproximadamente.

La composición de agente expansionante preferida, HCFO-1233zd, predominantemente el isómero trans, ya sea sola o en una combinación, de la presente invención muestra una buena solubilidad en una mezcla de polioles utilizada en la producción de espumas de poliuretano y de poliisocianurato. Una porción principal del componente HCFO-1233zd de la presente invención es el isómero trans. Se descubrió que el isómero trans muestra una genotoxicidad significativamente más baja en el ensayo AMES que el isómero cis. La relación es inferior a 3% en peso de isómero cis. La combinación de agente expansionante preferida produce una espuma que tiene niveles deseables de valor aislante.

La HCFO-1233zd de la presente invención se puede emplear en combinación con otros agentes expansionantes incluyendo, pero no de forma limitativa: (a) hidrofluorocarburos incluyendo, pero no de forma limitativa, difluorometano (HFC32); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC125), 1,1,1-trifluoroetano (HFC143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a), 1,1-difluoroetano (HFC152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC365mfc) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC4310mee); (b) hidrofluoroolefinas incluyendo, pero no de forma limitativa, tetrafluoropropenos (HFO1234), trifluoropropenos (HFO1243), todos los isómeros de tetrafluorobuteno (HFO1354), todos los isómeros de pentafluorobuteno (HFO1345), todos los isómeros de hexafluorobuteno (HFO1336), todos los isómeros de heptafluorobuteno (HFO1327), todos los isómeros de heptafluoropenteno (HFO1447), todos los isómeros de octafluoropenteno (HFO1438), todos los isómeros de nonafluoropenteno (HFO1429); (c) hidrocarburos incluyendo, pero no de forma limitativa, isómeros de pentano, isómeros de butano; (d) alcoholes C1 a C5, aldehídos C1 a C4, cetonas C1 a C4, éteres y diéteres C1 a C4 y dióxido de carbono; (e) HCFOs tales como 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y diclorotrifluoropropeno (HCFO-1223).

Las composiciones espumables de la presente invención incluyen generalmente uno o más componentes capaces de formar espuma que tiene una estructura generalmente celular y un agente expansionante, habitualmente en una combinación, de acuerdo con la presente invención. En ciertas realizaciones, dichos uno o más componentes comprenden una composición termoendurecible capaz de formar espuma y/o composiciones espumables. Ejemplos de composiciones termoendurecibles incluyen composiciones de espumas de poliuretano y poliisocianurato y también composiciones de espumas fenólicas. En dichas realizaciones de espumas termoendurecibles, se incluyen una o más de las presentes composiciones como parte del agente expansionante en una composición espumable, o bien como parte de dos o más composiciones espumables, las cuales incluyen preferentemente uno o más de los componentes capaces de reaccionar y/o espumar bajo las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura celular.

La invención también se refiere a una espuma, y preferiblemente a una espuma de células cerradas, preparada a partir de una formulación de espuma polimérica que contiene un agente expansionante que comprende las composiciones de la presente invención. En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables que comprenden espumas termoendurecibles, tales como espumas de poliuretano y de poliisocianurato, preferiblemente espumas de baja densidad, flexibles o rígidas.

Los expertos en la materia podrán apreciar que el orden y la manera en la cual la combinación de agente expansionante de la presente invención se forma y/o se añade a la composición espumable no afecta en general a la operativa de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de espumas de poliuretano, es posible que los diversos componentes de la combinación de agente expansionante, e incluso los componentes de la presente composición, no se mezclen antes de introducirse en la instalación de espumado, o incluso que los componentes no se añadan en el mismo punto de la instalación de espumado. De este modo, en ciertas realizaciones puede ser deseable introducir uno o más componentes de la combinación de agente expansionante en un mezclador a la espera de que los componentes vayan juntos en la instalación de espumado y/o funcionen de un modo más efectivo de esta manera. No obstante, en ciertas realizaciones, dos o más componentes de la combinación de agente expansionante se combinan previamente y se introducen juntos en la composición espumable, bien directamente o bien como parte de una premezcla que se añade entonces adicionalmente a otras partes de la composición espumable.

Ejemplos

Ejemplo 1

Las formulaciones sometidas a ensayo (tenían todas ellas un Índice Iso en ROH de 114) conteniendo cada una de ellas Rubinate M, un metildifenildisocianato polimérico (MDI) suministrado por Huntsman; Jeffol R-425-X, un poliol de Huntsman; Voranol 490, un poliol de Dow Chemical, Terate 2541, un poliol de Invista. Antiblaze 80 es un ignífugo de Rhodia; Tegostab B8404 es un tensioactivo de Goldschmidt Chemical Corporation. Polycat 8 y 5 (pentametildietilentriamina, PMDETA) suministrados por Air Products. El nivel de expansión total es de 24,5 ml/g. La tabla 1 resume las propiedades de la formulación sometida a ensayo.

Tabla 1

Formulación	% (Peso)
Jeffol R-425-X	10,33
Voranol 490	17,21

ES 2 807 649 T3

Formulación	% (Peso)
Terate 2541	6,88
Antiblaze 80	2,29
Agua	0,79
Tegostab B8404	0,69
Polycat 8	0,36
PMDETA	0,12
1233zd	8,61
Rubinate M	52,72
Total	100,00

- El lado A (MDI) y el lado B (mezcla del polioliol, tensioactivo, catalizadores, agente expansionante y aditivos) se mezclaron con un mezclador manual y se dispensaron en un recipiente para formar una espuma de subida libre. Cuando se prepara una espuma de subida libre, el material dispensado se deja expansionar en un recipiente abierto.
- 5 La espuma resultante tenía un tiempo de gelificación de 26 segundos y un tiempo libre de adherencia de 41 segundos, una densidad en subida libre de 27,07 kg/m³ (1,69 lb(s)/ft³ (lb/ft³)). Cuando se preparó una espuma moldeada, el material dispensado se dejó expansionar en un molde cerrado. El molde se mantuvo cerrado durante unos cuantos minutos antes de liberar la espuma. Las mediciones del factor k (ASTM C518) en las espumas resultantes se efectuaron a una temperatura entre -12,2 y 54,4°C (10 y 130°F). Los factores k iniciales se tomaron 24 horas después
- 10 de retirar la piel de espuma con una sierra de banda. Los factores k más bajos indican mejores valores de aislamiento. Los resultados se resumen en la tabla 2. 1 BTU.in/h.ft².°F es equivalente a 14,4226 W.cm/m².°C.

Tabla 2

Temperatura	K	
	°C (°F)	mWatt/m.K (Btu.in./ft ² .h.°F)
-8 (17,6)	18,33	(0,1271)
0 (32)	18,53	(0,1285)
10 (50)	19,03	(0,1320)
24 (75,2)	20,16	(0,1398)
40 (104)	21,62	(0,1499)

Ejemplo 2

- 15 En los siguientes ejemplos, la espuma se preparó mediante un pequeño dispensador de poliuretano salvo que se especifique otra cosa. El dispensador consistía en dos cilindros a presión, uno para el lado A (MDI) y otro para el lado B (mezclas de polioles). La presión en los cilindros podía ajustarse mediante reguladores. Las mezclas del lado B fueron mezcladas previamente y luego cargadas en los cilindros a presión. Los agentes expansionantes se añadieron
- 20 entonces al cilindro del lado B y se mezcló a fondo. Los cilindros fueron conectados a una pistola dispensadora equipada con un mezclador estático. Las presiones de ambos cilindros se ajustaron de manera que pudiera conseguirse la relación deseada de los lados A y B. Las formulaciones sometidas a ensayo (todas ellas tenían un Índice Iso en ROH de 110) contenían cada una de ellas Rubinate M, un metilendifenildiisocianato polimérico (MDI) suministrado por Huntsman; Jeffol SG-360 y R-425-X, polioles de Huntsman; TEAP-265, un polioliol de Carpenter Company. TegostabB 8465 un tensioactivo suministrado por Evonik-Degussa. Jeffcat TD33A y ZR-70 son
- 25 catalizadores de Huntsman. NP 9.5, un compatibilizante de Huntsman. El nivel total de agente expansionante fue de 26,0 ml/g. La tabla 3 resume las formulaciones del estudio.

Tabla 3 Formulaciones

	Formulación (% en peso)		
	HCFO1233zd (trans)	HFO1234ze	HFC134a
Jeffol SG-360	14,77	14,93	15,35
Jeffol R-425-X	4,22	4,27	4,39

ES 2 807 649 T3

	Formulación (% en peso)		
	HCFO1233zd (trans)	HFO1234ze	HFC134a
TEAP-265	8,44	8,53	8,77
DEG	2,11	2,13	2,19
Jeffcat TD33A	0,23	0,23	0,23
Jeffcat ZR70	0,23	0,23	0,23
Tegostab B8465	0,90	0,89	0,90
NP 9.5	6,50	6,50	6,50
Agua	0,42	0,42	0,42
HFO1234ze	0	11,56	0
HCFO1233zd	12,11	0	0
HFC 134a	0	0	9,47
Rubinate M	50,1	50,4	51,6
A/B	1,00	1,02	1,06

5 Las mediciones del factor k (ASTM C518) en las espumas resultantes se realizaron a temperaturas comprendidas entre -12,2 y 54,4°C (10 y 130°F). Los resultados se resumen en la tabla 4. Los factores k iniciales se toman 48 horas después de retirar la espuma con una sierra de banda. Los factores k más bajos indican mejores valores de aislamiento. Los resultados muestran que el factor k de la espuma expansionada con trans HCFO1233zd es superior al de la espuma expansionada con HFO1234ze o HFC134a.

Tabla 4 Comparación del factor k de las espumas

Temperatura	HCFO1233zd (trans)	HFO1234ze	HFC 134a
°C (°F)	factor k / mW/m.K(Btu.in./ft ² .h.°F)		
-8 (17,6)	17,62 (0,1222)	19,28 (0,1337)	18,72 (0,1298)
0 (32)	18,03 (0,1250)	19,80 (0,1373)	19,37 (0,1343)
10 (50)	18,77 (0,1302)	20,62 (0,1430)	20,46 (0,1419)
24 (75,2)	20,42 (0,1416)	22,24 (0,1542)	22,13 (0,1535)
40 (104)	22,34 (0,1549)	24,18 (0,1677)	24,08 (0,1670)

10 La tabla 5 muestra que al mismo nivel de expansión, las espumas expansionadas con trans HCFO1233zd muestran una densidad más baja y una mayor eficiencia de expansión que las espumas expansionadas con HFO1234ze o HFC134a.

Tabla 5 Comparación de la densidad en subida libre de espuma con HFC134a y HCFO 1233zd (trans)

Agente expansionante	Densidad en subida libre	
	kg/m ³	(pcf)
HCFO1233zd (trans)	27,39	(1,71)
HFO1234ze	28,51	(1,78)
HFC134a	32,20	(2,01)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de agente expansionante que comprende 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en combinación con otro agente expansionante seleccionado entre hidrocarburos, en la que la cantidad de isómero cis de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la composición de agente expansionante es inferior a 3% en peso respecto a la cantidad total de isómero cis e isómero trans de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 10 2. La composición de agente expansionante de la reivindicación 1, en la que
- los hidrocarburos se seleccionan entre isómeros de pentano e isómeros de butano.
- 15 3. Una composición espumable que comprende la composición de agente expansionante de una de las reivindicaciones 1 a 2, y uno o más componentes capaces de formar una espuma que tiene una estructura celular.
4. La composición espumable de la reivindicación 3, que comprende una mezcla de polioles.
5. La composición espumable de la reivindicación 3 ó 4, en la que el uno o más componentes comprenden una composición termoendurecible capaz de formar una epuma y/o una composición espumable, preferiblemente una composición de espuma de poliuretano, de poliisocianurato o fenólica.
- 20 6. Una espuma preparada a partir de una formulación de espuma polimérica que contiene la composición de agente expansionante de una de las reivindicaciones 1 a 2.
7. La espuma de la reivindicación 6, que es una espuma de celdas cerradas.
- 25 8. La espuma de la reivindicación 6 ó 7, que es una espuma termoendurecible, y preferiblemente una espuma de poliuretano, o de poliisocianurato o fenólica
9. La espuma de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, que es una espuma flexible o una que es una espuma rígida.
- 30 10. Un proceso para preparar una espuma que comprende proporcionar una composición espumable según una de las reivindicaciones 4 a 5, y formar la espuma de la composición espumable.
- 35 11. El proceso de la reivindicación 10, para preparar una espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.
12. El proceso de la reivindicación 10 ó 11, en el que la composición espumable se prepara a partir de dos o más partes.
- 40 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que dos o más componentes de la composición del agente expansionante se combinan con antelación y se introducen juntos en la composición espumable, ya sea directamente o como parte de una mezcla previa que se añade después a otras partes de la composición espumable.
- 45 14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12 para preparar una espuma de poliuretano, en el que los componentes de la combinación de agente expansionante y la composición espumable no se mezclan antes de introducirlos en un equipo de espumado, y preferiblemente no se añaden en la misma zona del equipo de espumado.