

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 785**

51 Int. Cl.:
C08J 9/14

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08744563 .1**

96 Fecha de presentación: **28.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2129715**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE AGENTE EXPANSIONANTE A BASE DE HIDROCLOROFUOROLEFINA E HIDROFLUOROLEFINA.**

30 Prioridad:
29.03.2007 US 908751 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.01.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA, INC.
2000 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA 19103, US**

72 Inventor/es:
**CHEN, Benjamin B.;
COSTA, Joseph S.;
BONNET, Philippe;
ELSHEIKH, Maher Y. y
VAN HORN, Brett L.**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 372 785 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).

DESCRIPCION

Composición de agente expansionante a base de hidroclorofluorolefina e hidrofluorolefina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a agentes expansionantes para espumas termoendurecibles. De un modo más particular, la presente invención se refiere al uso de al menos una hidrofluorolefina tal como HFO-1234yf en combinación con al menos una hidroclorofluorolefina (HCFO) tal como HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas, como un agente expansionante en la producción de espumas termoendurecibles.

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 clorofluorcarburos (CFCs). Materiales más "respetuosos" con la capa de ozono, tales como hidrofluorcarburos (HFCs), por ejemplo HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorcarburos. 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, hidrofluorpropenos, mostraron ser aceptables para el medioambiente, es decir con un potencial nulo de agotamiento del ozono (ODP) y un potencial de calentamiento global (GWP) aceptable.

15 Agentes expansionantes normalmente 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, están siendo buscados nuevos agentes expansionantes alternativos. Los materiales hidroolefínicos halogenados, tales como hidrofluorpropenos y/o hidroclorofluorpropenos, 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 o propiedades de agotamiento del ozono nulas o casi nulas deseadas.

20 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 exhiben baja toxicidad.

25 El documento US2007010592 describe un agente expansionante que comprende un (cloro)fluoralqueno del tipo HFO-1234yf o HFO-1233. No se ofrece una descripción explícita de su mezcla.

30 El documento US2005033932 se refiere a composiciones de tipo azeótropo de HFO-1234yf y HFO-1224yez. Estas composiciones se pueden emplear como agente expansionante.

El documento WO2006/069362 describe una composición estabilizada de yodocarburo y dieno, empleada en la preparación de un medio de transferencia de calor de agentes expansionantes. La composición se puede emplear en combinación con (cloro)fluoralquenos.

Resumen de la invención

35 La presente invención se refiere al uso de agentes expansionantes con un potencial de agotamiento de ozono despreciable (bajo o nulo) y un bajo potencial de calentamiento global, basados en hidroolefinas halogenadas insaturadas. Los agentes expansionantes comprenden al menos una hidrofluorolefina (HFO) HFO-1234yf en combinación con al menos una hidroclorofluorolefina (HCFO) tal como HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas. HFO-1234yf es 2,3,3,3-tetrafluorpropeno; HCFO-1223 es diclorotrifluorpropeno; HCFO-40 1233zd es 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno; HCFO-1233xf es 2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno. La composición puede comprender además otra hidrofluorolefina (HFO), un hidrofluorcarburo, un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, un éster, un éter-diéter de cetona, dióxido de carbono y mezclas de los anteriores.

45 Los materiales de hidrofluorolefina (HFO) han sido propuestos como agentes expansionantes que exhiben 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 hidrofluorolefinas.

La hidrofluorolefina HFO-1234yf en combinación con una hidroclorofluorolefina (HCFO) seleccionada preferentemente entre HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas, se puede utilizar como agente expansionante para espumas termoendurecibles al mezclarse 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 en polímeros termoendurecible y proporciona un grado de plastificación suficiente para producir espumas aceptables.

5 La composición de agente expansionante, hidrofluorolefina, HFO-1234yf en combinación con una hidroclorofluorolefina (HCFO) seleccionada preferentemente entre HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas de la presente invención, exhibe buena solubilidad en mezclas de polioles empleadas en la producción de espumas de poliuretano. Una relación preferida de la hidrofluorolefina, componente HFO-1234yf en combinación con una hidroclorofluorolefina (HFO) seleccionada preferentemente entre HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas es mayor de 5% en peso de hidrofluorolefina.

10 La hidrofluorolefina, HFO-1234yf en combinación con una hidroclorofluorolefina (HCFO) seleccionada preferentemente entre HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas de la presente invención, se puede emplear en combinación con otros materiales de bajo potencial de calentamiento global y de un valor de agotamiento del ozono bajo o nulo, incluyendo, pero no de forma limitativa: (a) hidrofluorcarburos incluyendo, pero no de forma limitativa, difluormetano (HFC32), 1,1,1-trifluoretano (143a), 1,1,1,2,2-pentafluoretano (HFC125), 1,1,2,2-tetrafluoretano (HFC134), 1,1,1,2-tetrafluoretano (HFC134a), 1,1-difluoretano (HFC152a), 15 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC365mfc) and 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC4310mee); (b) otras hidrofluorolefinas, distintas de HFO-1234yf, incluyendo, pero no de forma limitativa, tetrafluorpropenos tal como HFO-1234ze; trifluorpropenos tal como HFO-1243ze), todos los isómeros de tetrafluorbuteno (HFO1354), todos los isómeros de pentafluorbuteno (HFO1345), todos los isómeros de hexafluorbuteno (HFO1336), todos los isómeros de heptafluorbuteno (HFO1327), 20 todos los isómeros de heptafluorpenteno (HFO1447), todos los isómeros de octafluorpenteno (HFO1438), todos los isómeros de nonafluorpenteno (HFO14129); (c) hidrocarburos incluyendo, pero no de forma limitativa, isómeros de pentano, isómeros de butano; (d) alcoholes C₁ a C₅, aldehidos C₁ a C₄, cetonas C₁ a C₄, ésteres C₁ a C₄, éteres y diéteres C₁ a C₄ y dióxido de carbono.

25 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 modalidades, 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 modalidades de espumas termoendurecibles, se incluyen 30 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.

35 La invención también se refiere a una espuma, y preferentemente 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 invención. Según otras modalidades, la invención proporciona composiciones espumables que comprenden espumas termoendurecibles, tales como espumas de poliuretano y de poliisocianurato, preferentemente espumas de baja densidad, flexibles o rígidas.

40 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 modalidades puede ser 45 deseable introducir uno o más componentes de la composición 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 modalidades, 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 50 espumable.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de agente expansionante polimérico para espumas termoendurecibles que comprende (a) HFO-1234yf en combinación con (b) al menos una hidroclorofluorolefina (HCFO).
- 5 2. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 1, en donde dicha hidroclorofluorolefina se elige del grupo consistente en HCFO-1233zd, HCFO-1223, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas y en donde además dicha HFO-1234yf comprende 5% en peso o más de dicha composición de agente expansionante polimérico.
- 10 3. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 2, que comprende además un hidrofluorcarburo.
4. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 3, en donde dicho hidrofluorcarburo se elige del grupo consistente en difluorometano (HFC32), 1,1,1-trifluoretano (143a), 1,1,1,2,2-pentafluoretano (HFC125), 1,1,2,2-tetrafluortano (HFC134), 1,1,1,2-tetrafluoretano (HFC134a), 1,1-difluoretano (HFC152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano (HFC227ea), 1,1,1,3,3-pentafluorpropano (HFC245fa), 1,1,1,3,3-pentafluobutano (HFC365mfc) and 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluorpentano (HFC4310mee).
- 15 5. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 2, que comprende además una segunda hidrofluorolefina seleccionada del grupo consistente en tetrafluorpropenos (HFO1234ze), trifluorpropenos (HFO1243zf); isómeros de tetrafluorbuteno (HFO1354), isómeros de pentafluorbuteno (HFO1345), isómeros de hexafluorbuteno (HFO1336), isómeros de heptafluorbuteno (HFO1327), isómeros de heptafluorpenteno (HFO1447), isómeros de octafluorpenteno (HFO1438), isómeros de nonafluorpenteno (HFO1429).
- 20 6. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 1, que comprende además un componente seleccionado del grupo consistente en una segunda hidrofluorolefina (HFO), un hidrofluorcarburo, un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, un éster, un éter/diéter de cetona, dióxido de carbono y mezclas de los anteriores.
- 25 7. Procedimiento de espumado de una espuma de poliuretano que comprende mezclar componentes poliméricos de la espuma con un agente expansionante de la espuma que comprende (a) HFO-1234yf en combinación con (b) al menos una hidroclorofluorolefina (UCFO).
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde dicha hidroclorofluorolefina se elige del grupo consistente en HCFO-1233zd, HCFO-1223, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas y en donde además dicha HFO-1234yf comprende 5% en peso o más de dicha composición de agente expansionante polimérico.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde dicha composición de agente expansionante polimérico comprende además un hidrofluorcarburo.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde dicho hidrofluorcarburo se elige del grupo consistente en difluorometano (HFC32), 1,1,1-trifluoretano (143a), 1,1,1,2,2-pentafluoretano (HFC125), 1,1,2,2-tetrafluortano (HFC134), 1,1,1,2-tetrafluoretano (HFC134a), 1,1-difluoretano (HFC152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano (HFC227ea), 1,1,1,3,3-pentafluorpropano (HFC245fa), 1,1,1,3,3-pentafluobutano (HFC365mfc) and 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluorpentano (HFC4310mee).
- 40 11. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además una segunda hidrofluorolefina seleccionada del grupo consistente en tetrafluorpropenos (HFO1234ze), trifluorpropenos (HFO1243zf); isómeros de tetrafluorbuteno (HFO1354), isómeros de pentafluorbuteno (HFO1345), isómeros de hexafluorbuteno (HFO1336), isómeros de heptafluorbuteno (HFO1327), isómeros de heptafluorpenteno (HFO1447), isómeros de octafluorpenteno (HFO1438), isómeros de nonafluorpenteno (HFO1429).