

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 080**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08744559 .9**

96 Fecha de presentación: **28.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2129713**

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

54 Título: **Composición de agente expansionante a base de hidroclorofluorolefina e hidrofloreofina y procedimiento para la producción de espumas termoendurecibles**

30 Prioridad:
29.03.2007 US 908751 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.05.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA, INC.
2000 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PA19103, US**

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

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 380 080 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 hidroclofluorolefina e hidroflorelefina y procedimiento para la producción de espumas termoendurecibles

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 hidroflorelefina tal como HFO-1234ze en combinación con al menos una hidroclofluorolefina (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 hidroflorecarburos (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, hidroflorepropenos, 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 hidroflorepropenos y/o hidroclofluorpropenos, 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.

Resumen de la invención

- 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 potencial de calentamiento global, basados en hidroolefinas halogenadas insaturadas. Los agentes expansionantes comprenden al menos una hidroflorelefina (HFO) HFO-1234ze en combinación con al menos una hidroclofluorolefina (HCFO) tal como HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas. HFO-1234ze es 1,3,3,3-tetrafluorpropeno; HCFO-1223 es diclorotrifluorpropeno; HCFO-1233zd es 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno; HCFO-1233xf es 2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno. La composición puede comprender además otra hidroflorelefina (HFO), un hidroflorecarburo, un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, un éter-diéter, una cetona, un éster, dióxido de carbono y mezclas de los anteriores.

Los materiales de hidroflorelefina (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 hidroflorelefinas.

- 40 La hidroflorelefina HFO-1234ze en combinación con una hidroclofluorolefina (HCFO) seleccionada preferentemente entre HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas, se puede utilizar como agente espumante para espumas termoendurecibles al mezclarse en una mezcla de poliols. 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.

- 45 La composición preferida de agente expansionante, hidroflorelefina, HFO-1234ze en combinación con una hidroclofluorolefina (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 poliols empleadas en la producción de espumas de poliuretano y poliisocianurato. Todas las referencias aquí indicadas a HFO-1234ze incluyen el isómero cis, los isómeros trans y mezclas de los mismos. Una porción principal de la composición de la presente invención está constituida por la hidroflorelefina, preferentemente el componente HFO-1234ze. Una relación preferida de la hidroflorelefina, con preferencia el componente HFO-1234ze 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, con preferencia HFO-1234ze.

5 La hidrofluorolefina, con preferencia HFO-1234ze, 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) hidroflocarburos incluyendo, pero no de forma limitativa, difluorometano (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), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano (HFC227ea), 1,1,1,3,3-pentafluorpropano (HFC245fa), 10 1,1,1,3,3-pentafluorbutano (HFC365mfc) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC4310mee); (b) otras hidrofluorolefinas, distintas de HFO-1234ze, incluyendo, pero no de forma limitativa, tetrafluorpropenos tal como HFO-1234yf; trifluorpropenos tal como HFO-1243zf; todos los isómeros de tetrafluorbuteno (HFO1354), todos los isómeros de pentafluorbuteno (HFO1345), todos los isómeros de hexafluorbuteno (HFO1336), todos los isómeros de heptafluorbuteno (HFO1327), todos los isómeros de heptafluorpenteno (HFO1447), todos los isómeros de octafluorpenteno (HFO1438) y 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, aldehídos C₁ a C₄, cetonas C₁ a C₄, ésteres C₁ a C₄, éteres y diéteres C₁ a C₄ y dióxido de carbono.

15 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 una o más de las presentes composiciones como parte del agente expansionante en una composición espumable, o 20 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.

25 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.

30 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 deseable introducir uno o más componentes de la composición de agente expansionante en un mezclador a la 35 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 espumable.

40 La invención también se refiere a un procedimiento para formar una espuma termoendurecible que comprende mezclar componentes de espuma de poliuretano con una composición de agente expansionante de espuma como la descrita anteriormente.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de la espuma

45 La espuma se preparó mediante un pequeño dispensador de poliuretano. El dispensador consiste en dos cilindros a presión y la presión en los cilindros puede ser ajustada mediante reguladores. Las mezclas del lado B (polioles) fueron combinadas previamente y luego cargadas en los cilindros a presión y el lado A consiste en MDI. Se añadieron entonces los agentes expansionantes al interior del cilindro del lado B y se mezclaron a fondo. Los cilindros se conectaron a una pistola dispensadora equipada con un mezclador estático. Las presiones de ambos cilindros fueron ajustadas de manera que pudiese conseguirse la relación deseada de los lados A y B. las 50 formulaciones ensayadas (todas ellas tenían un índice Iso en ROH de 110) contenían cada una de ellas Rubinate M, un metilendifenildiisocianato (MDI) polimérico suministrado por Huntsman; Jeffol SG-360 y R-425-X, polioles suministrados por Huntsman; TEAP-265, un poliol suministrado por Carpenter Company. TegostabB 8465, un

ES 2 380 080 T3

surfactante suministrado por Evonic-Degussa. Jeffcat TD33A y ZR-70 son catalizadores de Huntsman. NP 9.5, un compatibilizante de Huntsman. El nivel total de agente expansionante fue de 26,0 ml/g.

Tabla 1 Formulación para HFO-1234ze y HCFO-1233zd (trans)

	Formulación (% en peso)				
	A	B	C	D	E
Jeffol SG-360	14,93	15,07	14,80	14,77	15,35
Jeffol R-425-X	4,27	4,31	4,23	4,22	4,39
TEAP-265	8,53	8,61	8,45	8,44	8,77
DEG	2,13	2,15	2,11	2,11	2,19
Jeffcat TD33A	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Jeffcat ZR70	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
Tegostab B8465	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90
NP 9.5	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50
Agua	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
HFO1234z	11,56	9,65	1,21	0	0
HCFO1233zd	0	1,08	10,74	12,11	0
HFC 134a	0	0	0	0	9,47
Rubinate M	50,4	50,9	50,2	50,1	51,6
Lado A/lado B	1,02	1,04	1,01	1,00	1,06

- 5 La tabla 1 resume la formulación para cada experimento. Se utilizó HFC134a como agente expansionante de referencia.

Ejemplo 2: Presión de vapor en el lado B

Tabla 2 Presión de vapor de HFO1234ze en mezclas del lado B

	A	B	C	D
Presión de vapor en el lado B (psig) kPa	(44,0) 407,7	(39,0) 370,3	(0) 101,4	(0) 101,4
HFO 1234ze (% en peso)	23,3	19,6	2,4	0
HCFO 1233zd (% en peso)	0	2,2	21,6	24,3
Presión/concentración*	189	199	0	0

* Presión de vapor en el lado B/concentración de HFO 1234ze

- 10 Los resultados mostrados en la tabla 2 ilustran que el uso de HCFO-1233zd puede reducir la presión de vapor de la mezcla del lado B. Cuanto más baja sea la presión de vapor, mejor será la solubilidad de un agente expansionante. A partir de los ensayos A a C, a medida que disminuye la concentración de HFO1234ze, también lo hace la presión; sin embargo, para la muestra C, la presión de vapor fue de (cero) (psig) 101,4 kPa, es decir un resultado inesperado.

Ejemplo 3: Factor K

- 15 Como se muestra en la tabla 3, las mediciones del factor K (ASTM C518) en las espumas resultantes fueron realizadas a una temperatura comprendida entre -12,2 (10) y 54,4° C (130° F). Los factores K iniciales son tomados en el plazo de 48 horas después de retirar la piel de espuma con una sierra de banda. Los factores K más bajos son indicativos de mejores valores de aislamiento.

Tabla 3 Comparación de factores K

Temperatura (° F) ° C	A	B	C	D	E
	Factor K (Btu.in./ft ² .h.° F) mWatt/mk				
(17,6) -8	(0,1337) 19,28	(0,1225) 17,66	(0,1252) 18,05	(0,1222) 18,62	(0,1289) 18,59
(32,0) 0	(0,1373) 19,8	(0,1285) 18,53	(0,1285) 18,53	(0,1250) 18,03	(0,1343) 19,37
(50,0) 10	(0,1430) 20,62	(0,1381) 19,91	(0,1342) 19,35	(0,1302) 18,77	(0,1419) 20,46
(75,2) 24	(0,1542) 22,23	(0,1500) 21,63	(0,1458) 21,02	(0,1416) 20,42	(0,1536) 22,15
(104,0) 42	(0,1677) 24,18	(0,1636) 23,59	(0,1592) 22,96	(0,1549) 22,34	(0,1670) 24,08

- 20 El factor K es un parámetro clave para el aislamiento térmico. La adición de HCFO1233zd a HFO1234ze mejoró el factor K de la espuma producida empleando solo HFO 1234ze.

Ejemplo 4: Cambios en el volumen de espuma

Tabla 4 Comparación del cambio en el volumen de espuma

Muestra	Cambio de volumen (%)
A	-3,4
B	+5,0
C	+24,3
D	+21,3
E	-15,0

5 Se llevó a cabo un ensayo de envejecimiento por calor y humedad de acuerdo con ASTM D2126. La espuma se mantuvo en el horno durante 7 días a 70° C y una humedad relativa del 97%. Los resultados se resumen en la tabla 4. Debe indicarse que la fórmula no fue optimizada respecto a la estabilidad dimensional, sino para el estudio del grado de plastificación. El experto en la materia conoce que HFC 134a tiene una pobre solubilidad en mezclas poliolicas y en polímeros, indicando ello que presenta un grado de plastificación relativamente bajo en poliuretano. En la muestra E, la espuma tuvo una reducción de volumen del 15% sugiriendo ello que las células estallaron. El polímero tenía una elasticidad más baja como resultado del bajo grado de plastificación. Sin embargo, como se muestra en la muestra D en donde se utilizó únicamente HCFO1233zd, el volumen incrementó realmente, en contraposición con la muestra E. La muestra A solo contenía HFO1234ze y el resultado mostró una reducción de volumen, indicando que algunas células habían estallado. La muestra C contenía tanto HCFO1233zd como HFO134ze; el volumen incrementó incluso más que la muestra D. Estos resultados son inesperados.

Ejemplo 5: Capacidad de procesado

15

Tabla 5 Densidad en subida libre

Muestra	Densidad en subida libre (pcf)
A	1,78
B	1,80
C	1,64
D	1,71
E	2,01

Como se muestra en la tabla 5, la muestra C tiene la densidad en subida libre más baja en el estudio, sugiriendo ello un efecto sinérgico entre HFO1233z y HFO 1234ze. Una baja densidad en subida libre se traduce en un peso de relleno más bajo y en ahorro de material.

20

Tabla 6 Grado de espumado

Muestra	Grado de espumado
A	Alto
B	Alto
C	Ninguno
D	Ninguno
E	Muy alto

25

La tabla 5 muestra que el grado de espumado va hacia menos a medida que incrementa el nivel de HCFO1233zd. El grado de espumado es un parámetro del procedimiento que ha de ser controlado. Cuanto menor sea el grado de espumado, más fácil será que fluya el precursor de la espuma, mejor será la calidad de la espuma y mejores serán las propiedades de aislamiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de agente expansionante polimérico para espumas termoendurecibles que comprende (a) al menos una hidrofluorolefina en combinación con (b) al menos una hidroclorofluorolefina (HCFO) seleccionada entre HCFO-1223, (diclorotrifluorpropeno) HCFO-1233zd, (1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno) HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluorpropeno) y mezclas de las mismas.
2. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 1, en donde dicha hidrofluorolefina comprende HFO-1234ze en una cantidad de 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.
- 15 4. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 3, en donde dicho hidrofluorcarburo se elige del grupo consistente en 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), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa), 1,1,1,3,3-pentafluobutano (HFC365mfc) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluorpentano (HFC4310mee).
- 20 5. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 2, que comprende además una segunda hidrofluorolefina seleccionada del grupo consistente en tetrafluorpropenos HFO-1234yf; trifluorpropenos HFO-1243zf; isómeros de tetrafluorbuteno (HFO1354), isómeros de pentafluorbuteno (HFO1345), isómeros de hexafluorbuteno (HFO1336), isómeros de heptafluorbuteno (HFO1327), isómeros de heptafluorpenteno (HFO1447), isómeros de octafluorpenteno (HFO1438) e isómeros de nonafluorpenteno (HFO14129).
- 25 6. Una composición de agente expansionante polimérico según la reivindicación 2, que comprende además un componente seleccionado del grupo consistente en una segunda hidrofluorolefina (HFO), un hidrofluorcarburo, un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, una cetona, un éter/diéter, un éster, dióxido de carbono y mezclas de los mismos.
- 30 7. Un procedimiento para formar una espuma termoendurecible que comprende mezclar componentes de espuma de poliuretano con un agente expansionante de espuma que comprende (a) al menos una hidrofluorolefina en combinación con (b) al menos una hidroclorofluorolefina (HCFO) seleccionada entre HCFO-1223, HCFO-1233zd, HCFO-1233xf y mezclas de las mismas.
- 35 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en donde dicha hidrofluorolefina comprende HFO-1234ze en una cantidad de 5% en peso o más de dicha composición de agente expansionante polimérico.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en donde dicha composición de agente expansionante polimérico comprende además un hidrofluorcarburo.
- 40 10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde dicho hidrofluorcarburo se elige del grupo consistente en 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), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa), 1,1,1,3,3-pentafluobutano (HFC365mfc) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluorpentano (HFC4310mee).
- 45 11. Un procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además una segunda hidrofluorolefina seleccionada del grupo consistente en tetrafluorpropenos HFO-1234yf; trifluorpropenos HFO-1243zf; isómeros de tetrafluorbuteno (HFO1354), isómeros de pentafluorbuteno (HFO1345), isómeros de hexafluorbuteno (HFO1336), isómeros de heptafluorbuteno (HFO1327), isómeros de heptafluorpenteno (HFO1447), isómeros de octafluorpenteno (HFO1438) e isómeros de nonafluorpenteno (HFO14129).
12. Un procedimiento según la reivindicación 8, en donde dicho agente expansionante polimérico comprende además un componente seleccionado del grupo consistente en una segunda hidrofluorolefina (HFO), un hidrofluorcarburo, un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, una cetona, un éter/diéter, un éster, dióxido de carbono y mezclas de los mismos.