

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 461**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14	(2006.01) C08L 67/03	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01) C08L 75/04	(2006.01)
C08J 9/06	(2006.01)	
C08J 9/22	(2006.01)	
C08G 18/18	(2006.01)	
C08K 5/02	(2006.01)	
C08L 23/00	(2006.01)	
C08L 23/04	(2006.01)	
C08L 23/10	(2006.01)	
C08L 25/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09798629 .3**
96 Fecha de presentación: **14.07.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2300526**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2011**

54 Título: **Isómeros mixtos de hfo-1234ze con hfc-245fa como agente de soplado, aerosol, y disolvente**

30 Prioridad:

16.07.2008 US 81089 P
13.07.2009 US 502197

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

21.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

21.12.2012

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07962-2245 , US

72 Inventor/es:

BOWMAN, JAMES, M.;
WILLIAMS, DAVID, J. y
SINGH, RAJIV, R.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 393 461 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

Isómeros mixtos de hfo-1234ze con hfc-245fa como agente de soplado, aerosol, y disolvente.

Remisión a solicitudes afines

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional U.S. número de serie 61/081089 presentada el 16 de julio de 2008, y de la solicitud de patente provisional U.S. número de serie 61/089597 presentada el 18 de agosto de 2008.

Antecedentes de la invención

Campo de la Invención

10 La presente invención se refiere a composiciones útiles como agente de soplado. Más particularmente, la invención se refiere a composiciones que comprenden trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze), cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (cis-HFO-1234ze), y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), y al uso de una composición de este tipo como agente de soplado para formación de espumas.

Descripción de la técnica afín

15 Tradicionalmente, se han utilizado clorofluorocarbonos (CFCs) como agentes de soplado. En los últimos años, se ha registrado una preocupación generalizada de que ciertos clorofluorocarbonos podrían ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Como resultado, se ha registrado un esfuerzo a nivel mundial en la utilización de halocarbonos que contengan una proporción menor o nula de sustituyentes clorados.

20 De acuerdo con ello, la producción de hidrofluorocarbonos, o compuestos que contengan únicamente carbono, hidrógeno y flúor, ha sido objeto de un interés creciente a fin de proporcionar productos ambientalmente deseables para uso como agentes de soplado. Adicionalmente, es ventajoso que estos productos tengan una duración de vida relativamente corta en la atmósfera de tal manera que se minimice su contribución al calentamiento global. A este respecto, el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-1234ze) es un compuesto que tiene potencial para ser utilizado como Potencial Cero de Agotamiento del Ozono (ODP) y un bajo Potencial de Calentamiento Global (GWP).

25 Es conocida en la técnica la producción de HFO-1234ze (es decir la hidrofluoroolefina-1234ze). Por ejemplo, la patente U.S. 5.710.352 expone la fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) para formar HCFC-1233zd y una pequeña cantidad de HFO-1234ze. La patente U.S. 5.895.825 expone la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFC-1234ze. La patente U.S. 6.472.573 expone también la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFO-1234ze. La patente U.S. 6.124.510 expone la formación de isómeros cis y trans de HFO-1234ze por la deshidrofluoración de HFC-245fa. La patente U.S. 5.574.192 describe la formación de HFC-245fa por la fluoración de HCC-240fa. La solicitud de patente de Estados Unidos U.S. 20080051611 propone un proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno por deshidrofluoración en primer lugar de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano a fin de producir una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de nitrógeno, recuperando luego opcionalmente el fluoruro de hidrógeno y recuperando finalmente trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

35 La solicitud de patente de Estados Unidos US-A-2008/0125505 describe una diversidad de usos para fluoroalquenos, con inclusión de tetrafluoropropenos, incluidos como agentes de soplado. Los agentes de soplado pueden contener componentes adicionales, que incluyen hidrofluorocarbonos tales como pentafluoropropano.

40 Se ha encontrado ahora que la salida del reactor de la reacción de deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano produce una composición que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze), cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (cis-HFO-1234ze), y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-1245fa) que puede utilizarse directamente como agente de soplado. En el caso de una reacción de deshidrofluoración en fase vapor, puede estar presente también HF. El HF debería separarse por cualquier medio conocido en la técnica, antes de utilizar estas composiciones como agente de soplado. Las composiciones satisfacen la necesidad continuada de alternativas a los CFCs y HCFCs. Las composiciones tienen potencial cero de agotamiento del ozono (ODP) y mitigan el potencial de calentamiento global (GWP), en tanto que proporcionan eficiencia mejorada en aplicaciones de agente de soplado. Esta composición de la salida del reactor es particularmente atractiva para uso como agente de soplado en plásticos alveolares termoendurecibles, especialmente aplicaciones de espumas aislantes de poliuretano y poliisocianurato. Las características aislantes de esta composición muestran una mejora en las características de procesamiento por solubilidad mejorada y reducción de la presión de vapor, disminuyendo con ello la formación de espuma y la formación de celdillas y mejorando la morfología. Una realización adicional se refiere a la utilización de la composición de la salida del reactor en espumas presurizadas de un solo componente. La necesariamente baja presión de vapor del sistema de agente de soplado, como se describe por la Ley de Raoult, proporciona el uso de otros propelentes de mayor presión y/o mayor peso molecular, en tanto que cumple el volumen de gas necesario requerido para una expansión adecuada, sin sobrepasar la capacidad de presión del paquete. Esta composición de la salida del reactor es atractiva para uso como agente de soplado en termoplásticos alveolares, tales como poliestireno, polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), y análogos. Estas composiciones mejoran la

solubilidad del agente de soplado y la plastificación de la masa fundida del polímero durante la extrusión, reduciendo con ello la presión en el barril y en la matriz. Adicionalmente, el tamaño de las celdillas aumenta, permitiendo la consecución de espumas de baja densidad.

Sumario de la invención

- 5 La invención proporciona un agente de soplado que comprende desde 75% a 90% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, desde 1% a 25% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y desde 1% a 15% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano.

- 10 La invención proporciona también una composición de agente de soplado que comprende i) desde 50% a 95% en peso del agente de soplado anterior; y ii) desde 5% a 50% en peso de un co-agente de soplado que comprende uno o más componentes de hidrofluorocarbonos, hidrocarburos C₁ a C₆, alcoholes, éteres, diéteres, aldehídos, cetonas e hidrofluoroéteres C₁ a C₈, clorocarbonos C₁ a C₄, formiato de metilo, agua, dióxido de carbono, hidrofluoroolefinas C₃ a C₄, e hidroclofluoroolefinas C₃ a C₄.

- 15 La invención proporciona también una composición susceptible de transformación de espuma que comprende el agente de soplado anterior y opcionalmente el co-agente de soplado anterior, y un componente formador de de espuma, o una combinación de componentes, capaz de formar una estructura de espuma.

La invención proporciona adicionalmente un método para formación de una espuma que comprende la combinación de a) y b):

- a) un agente de soplado que comprende desde 75% a 90% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, desde 1% a 25% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y desde 1% a 15% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano; y
 20 b) un componente formador de espuma, o una combinación de componentes, capaz de formar una estructura de espuma.

El método puede conducirse también por inclusión opcional de un co-agente de soplado.

Descripción de la invención

- 25 En un proceso para deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, la reacción incluye isómeros de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno -tanto cis como trans, así como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano sin reaccionar como los componentes orgánicos. Dependiendo de la técnica de deshidrofluoración utilizada, puede producirse algo de fluoruro de hidrógeno. La contaminación con fluoruro de hidrógeno es perjudicial para el uso de los componentes orgánicos y por consiguiente el mismo se elimina por cualquier ruta conocida en la técnica que incluya lavado, destilación o extracción. La composición de la salida del reactor se controla por las condiciones operativas, es decir
 30 el tiempo de residencia en el reactor, la temperatura del reactor, el catalizador utilizado, la presión del reactor, la composición de la corriente de reciclo, así como el diseño y la configuración del reactor. La salida del reactor puede depurarse parcialmente para eliminar otras impurezas indeseables presentes también debido al proceso o las condiciones de proceso, aparte del fluoruro de hidrógeno arriba mencionado. La configuración del reactor puede incluir, sin carácter limitante, tiempo de residencia, etapas múltiples del reactor, o pasos múltiples de las sustancias reaccionantes.
 35

- La deshidrofluoración catalítica de HFC-245fa produce un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-245fa residual y posiblemente fluoruro de hidrógeno. Las reacciones de deshidrofluoración son bien conocidas en la técnica. Preferiblemente, la deshidrofluoración de HFC-245fa se realiza en fase vapor, y más preferiblemente en un reactor en lecho fijo en fase vapor. La reacción de deshidrofluoración
 40 puede conducirse en cualquier vasija de reacción o reactor adecuado(a), pero el mismo debería estar construido preferiblemente de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno tal(es) como níquel y sus aleaciones, con inclusión de Hastelloy, Inconel, Incoloy, y Monel o vasijas revestidas interiormente con fluoropolímeros. Éstos pueden ser reactores simples o múltiples rellenos de un catalizador de deshidrofluoración que puede ser uno o más óxidos metálicos fluorados a granel o soportados, haluros metálicos a granel o soportados, y
 45 metales de transición, óxidos y haluros metálicos soportados por carbono. Catalizadores adecuados incluyen sin carácter excluyente óxido crómico fluorado (Cr₂O₃ fluorado), alúmina fluorada (Al₂O₃ fluorado), fluoruros metálicos (v.g., CrF₃, AlF₃) y metales de transición soportados por carbono (estado de oxidación cero) tales como Fe/C, Co/C, Ni/C, Pd/C o haluros de metales de transición. El HFC-245fa se introduce en el reactor junto con un diluyente gaseoso inerte opcional tal como nitrógeno o argón. En una realización preferida de la invención, el HFC-245fa se
 50 pre-vaporiza o se precalienta antes de la entrada en el reactor. Alternativamente, el HFC-245fa se vaporiza en el interior del reactor. Temperaturas de reacción útiles pueden comprender desde 100°C a 600°C. Temperaturas preferidas pueden comprender desde 150°C hasta 450°C, y temperaturas más preferidas pueden comprender desde 200°C a 350°C. La reacción puede conducirse a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. La presión de vacío puede ser desde 0,7 kPa (5 torr) a 101 kPa (760 torr). El tiempo de contacto del HFC-245fa con el
 55 catalizador puede abarcar desde 0,5 segundos a 120 segundos, preferentemente desde 2 segundos a 60 segundos, y más preferentemente desde 5 segundos a 40 segundos; sin embargo, pueden utilizarse tiempos más largos más cortos.

En la realización preferida, el flujo del proceso de reacción transcurre en dirección vertical descendente o ascendente a través de un lecho del catalizador en los tubos del reactor. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras se encuentra en el reactor. La regeneración del catalizador puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de 100°C a 400°C, preferiblemente de 200°C a 375°C, durante 0,5 horas a 3 días. Esto va seguido por tratamiento con HF a temperaturas de 25°C a 400°C, con preferencia de 200°C a 350°C para catalizadores de óxidos metálicos fluorados y fluoruros metálicos, o tratamiento con H₂ a temperaturas de 100°C a 400°C, preferentemente de 200°C a 350°C para catalizadores de metales de transición soportados por carbono. En esta realización, la deshidrofluoración produce algo de fluoruro de hidrógeno, que se elimina posteriormente. Se produce un mol de HF por cada mol de cis-o trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En una reacción alternativa de la invención, la deshidrofluoración de HFC-245fa puede realizarse también por reacción del HFC-245fa con una solución cáustica concentrada que incluye, pero sin carácter limitante, KOH, NaOH, Ca(OH)₂ y CaO a temperatura elevada. En este caso, la cantidad del agente cáustico en la solución cáustica es de 2% en peso a 99% en peso, más preferiblemente de 5% en peso a 90% en peso y muy preferiblemente de 10% en peso a 80% en peso.

La reacción puede conducirse a una temperatura de 20°C a 100°C, más preferiblemente de 30°C a 90°C, y muy preferiblemente de 40°C a 80°C. Como anteriormente, la reacción puede conducirse a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. La presión de vacío puede ser desde 0,7 kPa (5 torr) a 101 kPa (760 torr). Además, puede utilizarse opcionalmente para ayudar a disolver los compuestos orgánicos en la solución cáustica. Este paso opcional puede conducirse utilizando disolventes que son bien conocidos en la técnica para dicha finalidad. Ejemplos incluyen disolventes polares tales como dioxamina, N-metil-pirrolidina, y análogos. Cuando la deshidrofluoración se conduce utilizando la técnica cáustica, se produce una cantidad traza inapreciable de fluoruro de hidrógeno. En caso deseado puede utilizarse un catalizador de transferencia de fase tal como éteres corona o sales de tetraalquil-amonio.

En la realización en la que debe recuperarse fluoruro de hidrógeno del resultado de la reacción de deshidrofluoración, la recuperación del fluoruro de hidrógeno se realiza preferentemente haciendo pasar la composición resultante de la reacción de deshidrofluoración a través de un extractor de ácido sulfúrico para eliminar el fluoruro de hidrógeno, sometiendo subsiguientemente a desorción el fluoruro de hidrógeno extraído del ácido sulfúrico, y destilando finalmente el fluoruro de hidrógeno desorbido. La separación puede conducirse por adición de ácido sulfúrico a la mixtura mientras la misma se encuentra en estados líquido o gaseoso. La ratio usual en peso de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno está comprendida entre 0,1:1 y 100:1. Puede comenzarse con una mixtura líquida de los fluorocarbonos y fluoruro de hidrógeno y añadir luego ácido sulfúrico a la mixtura.

La cantidad de ácido sulfúrico necesaria para la separación depende de la cantidad de HF presente en el sistema. A partir de la solubilidad de HF en ácido sulfúrico 100% en función de una curva de temperaturas, puede determinarse la cantidad práctica mínima de ácido sulfúrico. Por ejemplo, a 30°C se disolverán aproximadamente 34 g de HF en 100 g de ácido sulfúrico 100%. Sin embargo, a 100°C se disolverán únicamente 10 g de HF en el ácido sulfúrico 100%. Preferiblemente, el ácido sulfúrico utilizado en esta invención tiene una pureza de 50% a 100%.

En la realización preferida, la ratio en peso de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno está comprendida entre 0,1:1 y 1000:1. Más preferentemente, la ratio en peso está comprendida entre 1:1 y 100:1, y muy preferiblemente entre 2:1 y 50:1. Preferentemente, la reacción se conduce a una temperatura de 0°C a 100°C, más preferiblemente de 0°C a 40°C, y muy preferiblemente de 20°C a 40°C. La extracción se conduce usualmente a la presión atmosférica normal; sin embargo, pueden ser utilizadas por los expertos en la técnica condiciones de presión más alta o más baja. Después de la adición del ácido sulfúrico a la mixtura de fluorocarbonos y HF, se forman rápidamente dos fases. Se forma una fase superior que es rica en los fluorocarbonos y una fase inferior rica en HF/ácido sulfúrico. Por el término "rica" se entiende que la fase contiene más de 50% del componente indicado en dicha fase, y preferentemente más de 80% del componente indicado en dicha fase. La eficiencia de extracción del fluorocarbono por este método puede variar desde 90% a 99%.

Después de la separación de las fases, se separa la fase superior rica en los fluorocarbonos de la fase inferior rica en fluoruro de hidrógeno y ácido sulfúrico. Esto puede hacerse por decantación, sifonación, destilación u otros métodos bien conocidos en la técnica. Es posible repetir opcionalmente la extracción de fluorocarbonos por adición de más ácido sulfúrico a la fase inferior retirada. Con aproximadamente una ratio 2,25:1 en peso de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno, es posible obtener una eficiencia de extracción de aproximadamente 92% en un solo paso. Preferentemente, se separan después de ello el fluoruro de hidrógeno y el ácido sulfúrico. Puede aprovecharse la ventaja de la baja solubilidad de HF en el ácido sulfúrico a temperaturas altas para recuperar el HF del ácido sulfúrico. Por ejemplo, a 140°C se disolverán únicamente 4 g de HF en ácido sulfúrico 100%. Es posible calentar la solución HF/ácido sulfúrico hasta 250°C a fin de recuperar el HF. El HF y el ácido sulfúrico pueden reciclarse finalmente. Es decir, el HF puede reciclarse a una reacción anterior para formación del HFC-245fa y el ácido sulfúrico puede reciclarse para uso en pasos de extracción posteriores.

En otra realización de la invención, la recuperación de fluoruro de hidrógeno de la mixtura de fluorocarbonos y fluoruro de hidrógeno puede conducirse en fase gaseosa por un proceso continuo de introducción de una corriente

de ácido sulfúrico en una corriente de fluorocarbono y fluoruro de hidrógeno. Esto puede realizarse en una torre estándar de lavado haciendo fluir una corriente de ácido sulfúrico en sentido contrario a una corriente de fluorocarbono y fluoruro de hidrógeno. La extracción con ácido sulfúrico se describe, por ejemplo, en la patente U.S. No. 5.895.639, que se incorpora en esta memoria por referencia. En otra realización, la eliminación de fluoruro de hidrógeno del resultado de la deshidrofluoración se conduce haciendo pasar dicho resultado a través de un lavador que comprende agua y un agente cáustico, seguido por secado por ejemplo en una columna de secado de ácido sulfúrico.

Alternativamente, el HF puede recuperarse o retirarse por utilización de lavadores con agua o agentes cáusticos, o por contacto con una sal metálica. Cuando se utiliza un extractor con agua, la técnica es similar a la del ácido sulfúrico. Cuando se utiliza agente cáustico, el HF se retira del sistema como una sal fluoruro en solución acuosa. Cuando se utiliza una sal metálica (v.g. fluoruro de potasio, o fluoruro de sodio), la misma puede utilizarse pura o en asociación con agua. El HF puede recuperarse cuando se utiliza una sal metálica. El resultado es una mezcla constituida por trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y HFC-245fa sin reaccionar.

La salida del reactor contiene desde 75% en peso a 90% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, preferiblemente desde 75% en peso a 85% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y más preferentemente desde 75% en peso a 80% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La salida del reactor contiene desde 1% en peso a 15% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, preferentemente desde 1% en peso a 10% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La salida del reactor contiene desde 1% a 15% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano, preferentemente desde 1% a 10% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano.

En muchos casos es necesario o incluso deseable mitigar el potencial de calentamiento global (GWP) del agente de soplado, el aerosol, o las composiciones disolventes. La realización de la salida del reactor que se ha descrito tiene preferiblemente un GWP de 200 o menos. Es más preferido un GWP de 150 o menos. En ciertas circunstancias, el GWP más preferido de la mezcla es 15 o menos. Como se utiliza en esta memoria, el GWP se mide con relación al del dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte temporal de 100 años, como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002", un informe del World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project", que se incorpora en esta memoria por referencia. En ciertas formas preferidas, las presentes composiciones tienen también preferiblemente un Potencial de Agotamiento del Ozono (ODP) no mayor que 0,05, más preferentemente no mayor que 0,02 y con carácter aún más preferente, aproximadamente cero. Como se utiliza en esta memoria, "ODP" es como se define en "The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, un informe del World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project."

Una realización adicional de la composición del reactor se refiere al mantenimiento de la ininflamabilidad o inflamabilidad baja de la composición de agente de soplado, propelente de aerosoles o disolvente.

Uno o más co-agentes de soplado, co-propelentes, o co-disolventes son útiles y proporcionan eficacia para diversas aplicaciones en forma de eficiencia de aislamiento, comportamiento a presión, o solubilidad sin efecto deletéreo debido al volumen molar del gas, la mitigación de la inflamabilidad, o la reducción del GWP. Estos co-agentes incluyen, pero sin carácter limitante: uno o más componentes adicionales de hidrofluorocarbonos, hidrocarburos C₁ a C₆, alcoholes, éteres, diéteres, aldehídos, cetonas e hidrofluoroéteres C₁ a C₈, clorocarbonos C₁ a C₄, formiato de metilo, agua, dióxido de carbono, hidrofluoroolefinas C₃ a C₄, e hidroclorofluoroolefinas C₃ a C₄. Ejemplos de éstos incluyen sin carácter excluyente uno o más de difluorometano, trans-1,2-dicloroetileno, difluoroetano, 1,1,1,2,2-pentafluoroetano, 1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1-difluoroetano, fluoroetano, isómeros de hexafluoropropano, con inclusión de HFC-236fa, isómeros de pentafluoropropano con inclusión de HFC-245fa, isómeros de heptafluoropropano, con inclusión de HFC-227ea, isómeros de hexafluorobutano, e isómeros de pentafluorobutano con inclusión de HFC-365mfc, isómeros de tetrafluoropropano, e isómeros de trifluoropropeno (HFO-1243). Se incluyen específicamente todas las moléculas e isómeros de HFO-1234, con inclusión de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y cis- y trans-1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ye), HFC-1233zd, y HFC-1225ye.

Co-agentes de soplado preferidos incluyen, sin carácter excluyente: hidrocarburos, formiato de metilo, compuestos halogenados, especialmente compuestos fluorados y compuestos clorados tales como halocarbonos, fluorocarbonos, clorocarbonos, fluoroclorocarbonos, hidrocarburos halogenados tales como hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbonos, hidrofluoroclorocarbonos, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas, CO₂, materiales generadores de CO₂ tales como agua, y ácidos orgánicos que producen CO₂ tales como ácido fórmico. Ejemplos incluyen, sin carácter excluyente, hidrocarburos alifáticos de punto de ebullición bajo tales como etano, propano(s), es decir pentano normal, isopropano, isopentano y ciclopentano; butano(s), es decir butano normal e isobutano; éteres y éteres halogenados; trans-1,2-dicloroetileno, pentafluorobutano; pentafluoropropano; hexafluoropropano; y heptafluoropropano; 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124); y 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b) así como 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HCF-227ea); triclorofluorometano (CFC-11), diclorodifluorometano (CFC-12); 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa);

1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea); difluorometano (HFC-32); difluoroetano (HFC-152a); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); trifluoropropenos, pentafluoropropenos, clorotrifluoropropenos, tetrafluoropropenos con inclusión de 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFO-1234yf), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFO-1225ye), y 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-1233zd). Son útiles combinaciones de cualquiera de los mencionados anteriormente.

5 La cantidad relativa de cualquiera de los co-agentes de soplado adicionales arriba indicados, así como cualesquiera componentes adicionales incluidos en las presentes composiciones, puede variar ampliamente dentro del extenso alcance general de la presente invención dependiendo de la aplicación particular de la composición, y se considera que la totalidad de dichas cantidades relativas están dentro del alcance de esta memoria. En realizaciones preferidas, co-agentes de soplado, co-propelentes, o co-disolventes están presentes en una cantidad de 5% en peso a 50% en peso, preferentemente de 10% en peso a 40% en peso, y más preferentemente de 10% a 20% en peso de la composición total de agente de soplado, propelente, o disolvente.

15 Un aspecto de la presente invención proporciona composiciones transformables en espumas. Como es conocido por los expertos en la técnica, las composiciones transformables en espumas incluyen por regla general uno o más agentes de formación de espumas capaces de formar una espuma y un agente de soplado. Éste incluye un componente, o una combinación de componentes, que son capaces de formar una estructura alveolar, preferentemente una estructura de espuma por regla general alveolar. Las composiciones transformables en espumas de la presente invención incluyen tales componentes y el compuesto agente de soplado arriba descrito de acuerdo con la presente invención. En ciertas realizaciones, los uno o más componentes capaces de formar espuma comprenden una composición termoendurecible capaz de formar composiciones de espuma y/o transformables en espuma. Ejemplos de composiciones termoendurecibles incluyen composiciones de espumas de poliuretano y poliisocianurato, así como composiciones de espumas fenólicas. Éstas incluyen pre-polímeros de poliuretano, como en el ejemplo de espumas de un solo componente. Esta reacción y el proceso de formación de espuma pueden mejorarse por el uso de diversos aditivos tales como catalizadores y materiales tensioactivos que sirven para controlar y ajustar el tamaño de las celdillas y estabilizar la estructura de la espuma durante su formación. Adicionalmente, se contempla que uno cualquiera o más de los componentes adicionales arriba descritos con respecto a las composiciones de agentes de soplado de la presente invención podrían incorporarse en la composición transformable en espuma de la presente invención. En tales realizaciones de espumas termoendurecibles, una o más de las presentes composiciones se incluyen como o parte de un agente de soplado en una composición transformable en espuma, o como una parte de una composición transformable en espuma de dos o más partes, que incluye preferiblemente uno o más de los componentes capaces de reaccionar y/o convertirse en espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura alveolar.

35 La invención proporciona una composición de premezcla de polioles que comprende una combinación del agente de soplado de la invención, uno o más polioles, uno o más catalizadores y opcionalmente uno o más agentes tensioactivos. El componente del agente espumante está presente usualmente en la composición de premezcla de polioles en una cantidad de 1% en peso a 30% en peso, preferiblemente de 3% en peso a 25% en peso, y más preferiblemente de 5% en peso a 25% en peso, referido al peso de la composición de premezcla de polioles.

40 El componente poliol, que incluye mixturas de polioles, puede ser cualquier poliol que reaccione de manera conocida con un isocianato en la preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato. Polioles útiles comprenden uno o más de un poliol que contiene sacarosa; fenol, un poliol que contienen fenol-formaldehído; un poliol que contiene glucosa; un poliol que contiene sorbitol; un poliol que contiene metilglucósido; un poliol-poliéster aromático; polioles derivados de productos naturales (v.g. semillas de soja), glicerol; etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; copolímeros de injerto de poliéster-polioles con un polímero vinílico; un copolímero de un poliol-poliéster con una poliurea; uno o más de (a) condensado(s) con uno o más de (b): (a) glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trimetilolpropano, etileno-diamina, pentaeritritol, aceite de soja, lecitina, taloíl, aceite de palma, aceite de ricino; (b) óxido de etileno, óxido de propileno, una mixtura de óxido de etileno y óxido de propileno; o combinaciones de los mismos. El componente poliol está presente usualmente en la composición de la premezcla de polioles en una cantidad de 60% en peso a 95% en peso, preferentemente de 65% en peso a 95% en peso, y más preferentemente de 70% en peso a 90% en peso, referido al peso de la composición de la premezcla de polioles.

50 La premezcla de polioles puede incluir también un catalizador. Catalizadores útiles son aminas primarias, aminas secundarias, o más típicamente aminas terciarias. Catalizadores de aminas terciarias útiles incluyen, sin carácter excluyente, dicitohexilmetilamina; etildiisopropilamina; dimetilciclohexilamina; dimetilisopropilamina; metilisopropilbencilamina; metilciclopentilbencilamina; isopropil-sec-butil-trifluoroetilamina; dietil-(α -feniletil)amina, tri-n-propilamina, o combinaciones de los mismos. Catalizadores útiles de aminas secundarias incluyen, sin carácter excluyente, dicitohexilamina; t-butilisopropilamina; di-t-butilamina; ciclohexil-t-butilamina; di-sec-butilamina; dicitopentilamina; di-(α -trifluorometiletil)amina; di-(α -feniletil)amina; o combinaciones de los mismos.

55 Catalizadores útiles de aminas primarias incluyen sin carácter excluyente: trifenilmetilamina y 1,1-dietil-n-propilamina.

Otras aminas útiles incluyen morfollinas, imidazoles, compuestos que contienen éteres, y análogas. Éstas incluyen dimorfollinodietiléter
60 N-etilmorfollina

	N-metilmorfolina		
	bis(dimetilaminoetil)éter		
	imidazol		
	n-metilimidazol		
5	1,2-dimetilimidazole		
	dimorfolinodimetiléter		
	N,N,N',N',N"-pentametildietilenotriamina	N,N,N',N',N"-pentaetildietilenotriamina	N,N,N',N',N"-
	pentametildipropilenotriamina		
	bis(dietilaminoetil)éter		
10	bis(dimetilaminopropil)éter.		

El catalizador amínico está presente usualmente en la composición de la premezcla de polioles en una cantidad de 0,2% en peso a 8,0% en peso, preferentemente de 0,4% en peso a 7,0% en peso, y más preferentemente de 0,7% en peso a 6,0% en peso, referido al peso de la composición de la premezcla de polioles.

15 La composición de la premezcla de polioles puede comprender adicionalmente de modo opcional un catalizador no amínico. Catalizadores no amínicos adecuados pueden comprender un compuesto organometálico que contenga bismuto, plomo, estaño, titanio, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, zirconio, sodio, potasio, o combinaciones de los mismos. Éstos incluyen, sin carácter excluyente, nitrato de bismuto, 2-etilhexanoato de plomo, benzoato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, sales estannosas de ácidos carboxílicos, sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos, acetato de potasio, octoato de potasio, 2-etilhexanoato de potasio, sales de glicina, carboxilatos de amonio cuaternario, sales de ácidos carboxílicos de metal alcalino, y N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato, 2-etilhexanoato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño, o combinaciones de los mismos. Cuando se utiliza el catalizador no amínico opcional, el mismo está presente usualmente en la composición de la premezcla de polioles en una cantidad de 0,01% en peso a 2,5% en peso, preferentemente de 0,05% en peso a 2,25% en peso, y más preferentemente de 0,10% en peso a 2,00% en peso, referido al peso de la composición de la premezcla de polioles. Si bien éstas son cantidades usuales, la cantidad cuantitativa de catalizador metálico puede variar ampliamente, y la cantidad apropiada puede ser determinada fácilmente por los expertos en la técnica.

30 La composición de la premezcla de polioles contiene además un agente tensioactivo opcional de silicona. El agente de silicona se utiliza para formar una espuma a partir de la mixtura, así como para controlar el tamaño de las burbujas de la espuma de tal modo que se obtenga una espuma con una estructura de celdillas deseada. Preferiblemente, se desea una espuma con burbujas o celdillas pequeñas en la misma de tamaño uniforme, dado que la misma tiene las propiedades físicas más deseables tales como resistencia a la compresión y conductividad térmica. Asimismo, es crítico disponer de una espuma con celdillas estables que no se colapsen antes de la formación o durante la subida de la espuma.

35 La composición de la premezcla de polioles puede contener opcionalmente un agente tensioactivo distinto de silicona, tal como un agente tensioactivo no iónico distinto de silicona. El mismo puede incluir alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino, ésteres de ácido ricinoleico, aceite rojo turco, aceite de cacahuete, parafinas y alcoholes grasos. Un agente tensioactivo no iónico distinto de silicona preferido es LK-443, que está disponible comercialmente de Air Products Corporation. Cuando se utiliza un agente tensioactivo no iónico distinto de silicona, el mismo está presente usualmente en la composición de la premezcla de polioles en una cantidad de 0,25% en peso a 3,0% en peso, preferentemente de 0,5% en peso a 2,5% en peso, y más preferentemente de 0,75% en peso a 2,0% en peso, referido al peso de la composición de la premezcla de polioles.

45 La invención proporciona también un método de preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con la composición de la premezcla de polioles. La preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato que utilizan las composiciones descritas en esta memoria puede seguir cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica que pueden emplearse, véase Saunders y Frisch, Volúmenes I y II Polyurethanes Chemistry and Technology, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y. o Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, Nueva York, N.Y. o Klemperer y Sendjarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, OH. En general, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan por combinación de un isocianato, la composición de la premezcla de polioles, y otros materiales tales como retardantes de la llama, colorantes, y otros aditivos opcionales. Estas espumas pueden ser rígidas, flexibles, o semi-rígidas, y pueden tener una estructura de celdillas cerradas, una estructura de celdillas abiertas o una mixtura de celdillas abiertas cerradas.

55 En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones pre-mezcladas. Muy típicamente, la formulación de espuma está pre-mezclada en dos componentes. El isocianato y opcionalmente otros materiales primas compatibles con el isocianato comprenden el primer componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "A". La composición de la premezcla de polioles, que incluye agente tensioactivo, catalizadores, agentes de soplado, y otros ingredientes opcionales comprende el segundo componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "B". En cualquier aplicación dada, el componente "B" puede no contener la totalidad de los componentes arriba

enumerados; por ejemplo, algunas formulaciones omiten el retardante de la llama si el retardo de la llama no es una propiedad requerida de la espuma. De acuerdo con ello, se preparan fácilmente espumas de poliuretano o poliisocianurato mezclando entre sí los componentes parciales A y B sea por mezcladura a mano para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, por técnicas de mezcladura mecánica para formar bloques, planchas, laminados, paneles de vertido in situ y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas inestables, etcétera. Opcionalmente, pueden añadirse otros ingredientes tales como agentes de formación de núcleos, retardantes de la llama, colorantes, ceras, aditivos de procesamiento, agentes de soplado auxiliares, agua, e incluso otros polioles como una corriente al cabezal de mezcla o sitio de reacción. Muy convenientemente, sin embargo, se incorporan todos ellos en un componente B como se ha descrito arriba. El agente de soplado puede añadirse al isocianato, o como una tercera corriente separada a la parte A o la parte B.

Una composición adecuada susceptible de transformación de espuma adecuada para formación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato puede formarse por reacción de un poliisocianato orgánico y la composición de premezcla de polioles arriba descrita. Cualquier poliisocianato orgánico puede emplearse en la síntesis de la espuma de poliuretano o poliisocianurato con inclusión de poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos, y heterocíclicos que son bien conocidos en el campo de la química de los poliuretanos. Éstos se describen, por ejemplo, en las patentes U.S. 4.868.224; 3.401.190; 3.454.606; 3.277.138; 3.492.330; 3.001.973; 3.394.164; 3.124.605; y 3.201.372. Como clase se prefieren los poliisocianatos aromáticos.

Los poliisocianatos orgánicos representativos corresponden a la fórmula:



en donde R es un radical orgánico polivalente que es alifático, aralquílico, aromático o mixturas de los mismos, y z es un número entero que corresponde a la valencia de R y es al menos dos. Compuestos representativos de los poliisocianatos orgánicos contemplados en esta memoria incluyen, por ejemplo, los diisocianatos aromáticos tales como 2,4-tolueno-diisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato, mixturas de 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianato, tolueno-diisocianato, tolueno-diisocianato bruto, metileno-difenil-diisocianato, metileno-difenil-diisocianato bruto y análogos; los triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-trifenilmetano-triisocianato, 2,4,6-tolueno-triisocianatos; los tetraisocianatos aromáticos tales como 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'tetraisocianato, y análogos; arilalquil-poliisocianatos tales como xilileno-diisocianato; poliisocianatos alifáticos tales como hexametileno-1,6-diisocianato, lisina-diisocianato- metiléster y análogos; y mixturas de los mismos. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetileno-polifenil-isocianato, metileno-difenil-isocianato hidrogenado, m-fenileno-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 1-metoxifenileno-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenileno-diisocianato, 3,3'-dirnetoxi-4,4'-bifenil- diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil-diisocianato, y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato. Poliisocianatos alifáticos típicos son alquilenodiisocianatos tales como trimetileno-diisocianato, tetrametileno-diisocianato, y hexametileno-diisocianato, isoforona-diisocianato, 4,4'-etilenobis(ciclohexil-isocianato), y análogos; poliisocianatos aromáticos típicos incluyen m-, y p-fenileno-diisocianato, polimetileno-polifenil-isocianato, 2,4- y 2,6-tolueno-diisocianato, dianisidina-diisocianato, bitolileno-isocianato, naftileno-1,4-diisocianato, bis(4-isocianatofenil)metano, bis(2-metil-4-isocianatofenil)metano, y análogos. Los diisocianatos preferidos son los polimetileno-polifenil-isocianatos, particularmente, las mixturas que contienen de 30 a 85% en peso de metilenobis(fenil-isocianato), comprendiendo el resto de la mixtura los polimetileno-polifenil-poliisocianatos de funcionalidad mayor que 2. Estos poliisocianatos se preparan por métodos convencionales conocidos en la técnica. En la presente invención, el poliisocianato y el poliol se emplean en cantidades que proporcionan una ratio estequiométrica NCO/OH comprendida en el intervalo de 0,9 a 5,0. En la presente invención, la ratio equivalente NCO/OH es, preferiblemente, 1,0 o más y 3,0 o menos, siendo el intervalo ideal desde 1,1 a 2,5. Poliisocianatos orgánicos especialmente adecuados incluyen polimetileno-polifenil-isocianato, metilenobis(fenil-isocianato), tolueno-diisocianatos, o combinaciones de los mismos. En la preparación de espumas de poliisocianurato, se utilizan catalizadores de trimerización para el propósito de convertir las mezclas en asociación con un exceso de componente A en espumas de poliisocianurato-poliuretano. Los catalizadores de trimerización empleados pueden ser cualquier catalizador conocido por un experto en la técnica, con inclusión, pero sin carácter limitante, de sales de glicina, catalizadores de trimerización de amina terciaria, carboxilatos de amonio cuaternario, y sales de ácidos carboxílicos de metal alcalino y mixturas de los diversos tipos de catalizadores. Especies preferidas comprendidas dentro de las clases son acetato de potasio, octoato de potasio, y N-(2-hidroxi-5-noniilfenol)metil-N-metilglicinato.

Pueden incorporarse también retardantes de la llama convencionales, preferiblemente en una cantidad no mayor que 20% en peso de la sustancias reaccionantes. Retardantes de la llama opcionales incluyen tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato, tris(2,3-dibromopropil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tri(2-cloroisopropil)fosfato, tricresil-fosfato, tri(2,2-dicloroisopropil)fosfato, dietil-N,N-bis(2-hidroxietil) arninoetilfosfonato, dimetilmetilfosfonato, tri(2,3-dibromopropil)fosfato, tri(1,3-dicloropropil)fosfato, y tetrakis-(2-cloroetil)etileno-difosfato, trietilfosfato, fosfato diamónico, diversos compuestos halogenados aromáticos, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, poli(cloruro de vinilo), melamina, y análogos. Otros ingredientes opcionales pueden incluir desde 0 a 7% de agua, que reacciona químicamente con el isocianato para producir dióxido de carbono. Este dióxido de carbono actúa como agente de soplado auxiliar. Se utiliza también ácido fórmico para producir dióxido de carbono por reacción con el isocianato, y se añade opcionalmente al componente "B".

Además de los ingredientes descritos anteriormente, pueden incluirse otros ingredientes tales como tintes, cargas, pigmentos y análogos en la preparación de las espumas. Pueden incorporarse en las presentes mezclas agentes dispersantes y estabilizadores de las celdillas. Cargas convencionales para uso en esta invención incluyen, por ejemplo, silicato de aluminio, silicato de calcio, silicato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, fibras de vidrio, negro de carbono y sílice. La carga, en caso de utilizarse, está presente normalmente en una cantidad en peso comprendida entre 5 partes y 100 partes por cada 100 partes de poliul. Un pigmento que puede utilizarse en esta invención puede ser cualquier pigmento convencional tal como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de antimonio, verde de cromo, amarillo de cromo, tierras de siena azules de hierro, anaranjados de molibdato y pigmentos orgánicos tales como para-rojos, amarillo de bencidina, rojo de toluidina, tonalizadores y ftalocianinas.

Las espumas de poliuretano o poliisocianurato producidas pueden variar en densidad desde 0,01 kg/l (0,5 libras por pie cúbico) a 0,96 kg/l (60 libras por pie cúbico), preferiblemente desde 0,02 a 0,32 kg/l (1,0 a 20,0 libras por pie cúbico), y muy preferiblemente desde 0,02 (4) a 0,10 kg/l (1,5 a 6,0 libras por pie cúbico). La densidad obtenida es función de la cantidad del agente de soplado o la mixtura de agentes de soplado descrita en esta invención más la cantidad de agente de soplado auxiliar, tal como agua u otros co-agentes de soplado que esté presente en los componentes A y/o B, o se añada alternativamente en el momento de preparación de la espuma. Estas espumas pueden ser espumas rígidas, flexibles, o semi-rígidas, y pueden tener una estructura de celdillas cerradas, una estructura de celdillas abiertas o una mixtura de celdillas abiertas y cerradas. Estas espumas se utilizan en una diversidad de aplicaciones bien conocidas que incluyen, pero sin carácter limitante, aislamiento térmico, almohadillado, flotación, empaquetado, adhesivos, relleno de huecos, barcos y usos decorativos, así como absorción de choques.

En ciertas otras realizaciones de la presente invención, los uno o más componentes capaces de producir espumas comprenden materiales termoplásticos, particularmente polímeros y/o resinas termoplásticas(as). Ejemplos de componentes de espuma termoplásticos incluyen poliolefinas, tales como por ejemplo compuestos monovinil-aromáticos de la fórmula Ar-CHCH₂, en donde Ar es un radical hidrocarbonado aromático de la serie del benceno tal como poliestireno (PS). Otros ejemplos de resinas poliolefinas adecuadas de acuerdo con la invención incluyen los diversos polímeros basados en etileno, con inclusión de los homopolímeros de etileno tales como polietileno y copolímeros de etileno, polímeros basados en polipropileno y polímeros de poli(tereftalato de etileno). En ciertas realizaciones, la composición termoplástica susceptible de transformación en espumas es una composición extrudible.

Será generalmente apreciado por los expertos en la técnica, especialmente teniendo en cuenta la descripción de esta memoria, que el orden y la manera en la que el agente de soplado de la presente descripción se añade a la composición susceptible de transformación de espumas no afecta en general a la operabilidad de cualesquiera de las aplicaciones de la presente descripción.

Los ejemplos no limitantes que siguen sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre Cr₂O₃ fluorado

El catalizador utilizado en este ejemplo era 20 cc de catalizador fluorado de óxido crómico (Cr₂O₃ fluorado). Una alimentación de HFC-245fa de pureza > 99% se hizo pasar sobre este catalizador a una velocidad de 12 g/h a una temperatura que variaba desde 250°C a 350°C. Como se muestra en la Tabla 1, con la temperatura de reacción creciente de 250°C a 350°C, la conversión de HFC-245fa se incrementaba desde 65,2 a 96,0%, mientras que la selectividad para trans-1234ze se reducía ligeramente desde 84,7 a 80,6%. A 250°C, trans/cis-1234ze parecían ser los únicos productos. A 350°C, después de un periodo de activación de aproximadamente 8 horas, la conversión de HFC-245fa y la selectividad para trans-1234ze se mantenían en los mismos niveles durante el periodo del estudio, que tuvo una duración de 72 horas. Estos resultados indican que el catalizador de Cr₂O₃ fluorado es muy activo y selectivo para conversión de HFC-245fa en cis-1234ze y trans-1234ze, y el catalizador tiene una estabilidad muy alta.

TABLA 1

Efecto de la temperatura de reacción sobre el comportamiento del "Catalizador de Óxido Crómico Fluorado" durante la deshidrofluoración de HFC-245fa

Temp. (°C)	Conversión de HFC-245fa, %	Selectividad para trans-1234ze, %	Selectividad para cis-1234ze, %	Selectividad desconocida, %	trans-1234ze kg/h/l (lbs./hr.ft ³)
350	96,0	80,6	18,0	1,4	333 (26,0)

300	90,2	83,0	16,8	0,2	321 (25,1)
275	81,5	83,9	16,0	0,1	294 (23,0)
250	65,2	84,7	15,3	0,0	237 (18,5)

Condiciones de reacción: 20 cc catalizador, 12 g/h HFC-245fa, 101 kPa (1 atm).

EJEMPLO 2

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores de fluoruro metálico

- 5 Los catalizadores utilizados en este ejemplo incluyen tres catalizadores de fluoruro metálico, a saber, AlF_3 , FeF_3 , y 10% MgF_2 -90% AlF_3 . Se utilizaron durante la reacción 20 cc de cada catalizador. Se hizo pasar una alimentación de HFC-245fa de pureza > 99% a través de cada uno de los tres catalizadores a una velocidad de 12 g/h a 350°C. Como se muestra en la Tabla 2, tanto AlF_3 como 10% MgF_2 -90% AlF_3 proporcionaban actividad alta (conversión de HFC-245fa > 95%) para la deshidrofluoración de HFC-245, mientras FeF_3 exhibía una actividad mucho menor (conversión de HFC-245fa < 60%). La selectividad para HFO-trans-1234ze sobre los catalizadores de AlF_3 y 10% MgF_2 -90% AlF_3 era aproximadamente 80% a 350°C.

TABLA 2

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores de fluoruro metálico

Catalizador	Conversión de HFC-245fa, %	Selectividad para trans-1234ze, %	Selectividad para cis-1234ze, %	Selectividad desconocida, %	Trans1234ze kg/h/l (lbs/hr/ft ³)
AlF_3	96,8	80,4	16,3	3,3	335(26,2)
FeF_3	55,4	78,3	21,1	0,6	187 (14,6)
10%MgF ₂ -90%AlF ₃	98,3	78,6	17,5	4,0	333 (26,0)

- 15 Condiciones de reacción: 20 cc catalizador, 12 g/h HFC-245fa, 350°C, 101 kPa (1 atm)

EJEMPLO 3

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores metálicos soportados por carbono activado

- 20 Los catalizadores utilizados en el Ejemplo 3 incluyen tres catalizadores metálicos soportados por carbono activado, a saber, 0,5% en peso Fe/AC, 0,5% en peso Ni/AC, y 5,0% en peso Co/AC. Se utilizaron durante la reacción 20 cc de cada catalizador. Se hizo pasar una alimentación de HFC-245fa de pureza > 99% sobre cada uno de los tres catalizadores a una velocidad de 12 g/h a 350°C. Como se muestra en la Tabla 3, entre los catalizadores de metales no preciosos soportados por carbono activado, el hierro exhibía la actividad máxima.

A una temperatura de reacción de 525°C, el catalizador de 0,5% en peso Fe/AC proporcionaba una selectividad para cis/trans-1234ze de aproximadamente 91%, y una conversión de HFC-245fa de aproximadamente 80%.

- 25

TABLA 3

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores metálicos soportados por carbono activado a 525°C

Catalizador	Conversión de HFC-245fa, %	Selectividad para trans-1234ze, %	Selectividad para cis-1234ze, %	Selectividad desconocida, %	Trans-1234ze kg/h/l (lbs/hr/ft ³)
0,5 % peso Fe/AC	80,0	67,8	23,4	8,8	233 (18,2)
0,5 % peso Ni/AC	24,8	46,6	16,6	36,8	49,9 (3,9)
5,0 % peso Co/AC	10,9	20,1	7,2	72,7	9,0 (0,7)

Condiciones de reacción: 20 cc catalizador, 12 g/h HFC-245fa, 525°C, 101 kPa (1 atm)

EJEMPLO 4

Se añade HFC-245fa a un reactor que contiene una solución de KOH al 20% en peso a 70°C, y se monitoriza la presión. La ratio molar de KOH a HFC-245fa se mantiene entre 1,5 y 10,0. El agente cáustico extrae HFC para HFC-245fa y forma KF. El aumento simultáneo de la presión indica que se están formando los isómeros de punto de ebullición bajo de HFO-1234ze. La reacción es esencialmente completa en 24 horas. Los gases volátiles se recogen y se analizan por cromatografía de gases, encontrándose que están constituidos por los isómeros trans y cis de HFO-1234ze en una ratio aproximada de 4:1, junto con algo de HFC-245fa sin reaccionar.

EJEMPLO 5 (TEST DE ESPUMA)

Una formulación de polioliol (Componente B) está constituida por 100 partes en peso de una mezcla de polioles, 1,5 partes en peso del agente tensioactivo de silicona Nixax L6900, 1,5 partes en peso de agua, 1,2 partes en peso de catalizador N,N,N',N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (vendido como Policat 5 por Air Products and Chemicals), 2,4 partes en peso de ácido isocaproico, y 8 partes en peso de un agente de soplado que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. La composición del componente B total, cuando está recién preparado y se combina con 120,0 partes en peso del isocianato polímero Lupranato M20S proporciona una espuma de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares. La reactividad de la espuma es típica para una espuma de vertido in situ con un tiempo de gel de 105 segundos. La composición total de la parte B (114,6 partes) se envejeció luego a 49°C (120°F) durante 62 horas, y se combinó después con 120,0 partes de poliisocianato M20S Iso para producir una espuma. La espuma tiene un aspecto normal, sin colapso de las celdillas. El tiempo de gel es 150 segundos.

EJEMPLO 6

Se prepara un agente de soplado que comprende 70% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 5 % en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 10% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, y 15% en peso de uno o más componentes de hidrofluorocarbonos, C₁ a C₆ hidrocarburos, C₁ a C₈ alcoholes, éteres, diéteres, aldehídos, cetonas, hidrofluoroéteres, C₁ a C₄ clorocarbonos, formiato de metilo, dióxido de carbono, C₃ a C₄ hidrofluoroolefinas, y C₃ a C₄ hidroclorofluoroolefinas. El agente de soplado se combina por separado con un poliestireno, polietileno, polipropileno, o poli(tereftalato de etileno) y proporciona una espuma termoplástica de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares.

EJEMPLO 7

Se prepara un agente de soplado que comprende 75% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 7% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 13% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, y 5% en peso de uno o más componentes de hidrofluorocarbonos, hidrocarburos C₁ a C₆, alcoholes, éteres, diéteres, aldehídos, cetonas e hidrofluoroéteres C₁ a C₈, clorocarbonos C₁ a C₄, formiato de metilo, dióxido de carbono, hidrofluoroolefinas C₃ a C₄, e hidroclorofluoroolefinas C₃ a C₄. El agente de soplado se combina por separado con un poliuretano o poliisocianurato y produce una espuma termoendurecible de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares.

EJEMPLO 8 -ESPUMA DE POLIESTIRENO

Este ejemplo muestra un agente de soplado para espuma de poliestireno formada en un extrusor del tipo de tornillos gemelos. El aparato empleado en este ejemplo es un extrusor de tornillos gemelos Leistritz que tiene las características siguientes:

40 Tornillos co-rotativos de 30 mm
Ratio L:D = 40:1

Se prepara un agente de soplado que comprende 90% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 5% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y 5% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. El extrusor está dividido en 10 secciones, cada una de las cuales representa una L:D de 4:1. La resina de poliestireno se introduce en la primera sección, introduciéndose el agente de soplado en la sexta sección, y saliendo el extrudato por la décima sección. El extrusor opera fundamentalmente como un extrusor de fusión/mezcladura. Se conecta en tándem un extrusor de enfriamiento subsiguiente, cuyas características de diseño son:

45 Extrusor de tornillos gemelos Leistritz
Tornillos co-rotativos de 40 mm
50 Ratio L:D = 40:1
Matriz: circular, de 5,0 mm.

Una resina de poliestireno, a saber Nova Chemical -poliestireno general de grado extrusión, identificado como Nova 1600, se alimenta al extrusor en las condiciones arriba indicadas. La resina tiene una temperatura de fusión de 191-274°C (375°F-525°F). La presión del extrusor en la matriz es aproximadamente 9101 kPa (1320 libras por pulgada cuadrada (psi)), y la temperatura en la matriz es aproximadamente 115°C. Se añade el agente de soplado al extrusor en la localización arriba indicada, con inclusión de aproximadamente 0,5% en peso de talco, basado en el

agente de soplado total, como agente de formación de núcleos. Se produce una espuma utilizando el agente de soplado a concentraciones de 10% en peso, 12% en peso, y 14% en peso. La densidad de la espuma producida está comprendida dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 gramos por centímetro cúbico a 0,07 gramos por centímetro cúbico, con un tamaño de celdilla de aproximadamente 49 a aproximadamente 68 micrómetros. Las espumas, de diámetro aproximado 30 milímetros, son visualmente de muy buena calidad, tamaño de celdillas muy fino, y sin orificios de soplado o huecos visibles o aparentes en absoluto.

EJEMPLO 9. ESPUMA DE POLIURETANO

Se repite el Ejemplo 8 excepto que se emplea una composición capaz de formar una espuma de poliuretano y proporciona una espuma de poliuretano de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares.

10 EJEMPLO 10. ESPUMA DE POLIISOCIANURATO

Se repite el Ejemplo 8 excepto que se emplea una composición capaz de formar una espuma de poliisocianurato y proporciona una espuma de poliisocianurato de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares.

EJEMPLO 11. ESPUMA FENÓLICA

15 Se repite el Ejemplo 8 excepto que se emplea una composición capaz de formar una espuma fenólica y proporciona una espuma fenólica de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares.

EJEMPLO 12. ESPUMAS TERMOPLÁSTICAS

20 Se repite el Ejemplo 8 excepto que se emplea una composición capaz de formar una espuma termoplástica. Se emplean los componentes siguientes por separado: un compuesto monovinil-aromático, un compuesto basado en etileno, un polímero basado en propileno, poliestireno, un homopolímero de etileno, polipropileno, y poli(tereftalato de etileno). Resultan espumas poliolefinicas termoplásticas de calidad satisfactoria con una estructura de celdillas finas y regulares.

25 Si bien la presente invención se ha presentado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, será fácilmente apreciado por quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Se pretende que las reivindicaciones se interpreten abarcando la realización descrita, aquellas alternativas que se han expuesto anteriormente y todos los equivalentes de las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Un agente de soplado que comprende desde 75% a 90% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, desde 1% a 15% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y desde 1% a 15% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano.
- 5 2. El agente de soplado de la reivindicación 1 que comprende desde 75% a 85% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
3. El agente de soplado de la reivindicación 1 que comprende desde 1% a 10% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
4. El agente de soplado de la reivindicación 1 que comprende desde 75% a 85% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, desde 1% a 10% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1% a 10% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano.
- 10 5. El agente de soplado de la reivindicación 1 que tiene un Potencial de Calentamiento Global de 200 o menos.
6. Una composición de agente de soplado que comprende
 - i) desde 50% a 95% en peso del agente de soplado de la reivindicación 1; y
 - 15 ii) desde 5% a 50% en peso de un co-agente de soplado que comprende uno o más componentes de hidrofluorocarbonos, hidrocarburos C₁ a C₆, alcoholes, éteres, diéteres, aldehídos, cetonas, hidrofluoroéteres C₁ a C₈, clorocarbonos C₁ a C₄, formiato de metilo, agua, dióxido de carbono, hidrofluoroolefinas C₃ a C₄, e hidroclorofluoroolefinas C₃ a C₄.
7. Una composición susceptible de transformación en espuma que comprende el agente de soplado de la reivindicación 1 y un componente formador de espuma, o una combinación de componentes, capaces de formar una estructura alveolar.
- 20 8. Una composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 7, en la cual dicho componente formador de espuma, o una combinación de componentes, capaz o capaces de formar una estructura alveolar comprende al menos un componente termoendurecible.
9. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 8, en la cual dicho al menos un componente termoendurecible comprende una composición capaz de formar una espuma de poliuretano.
- 25 10. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 8, en la cual dicho al menos un componente termoendurecible comprende una composición capaz de formar una espuma de poliisocianurato.
11. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 8, en la cual dicho al menos un componente termoendurecible comprende una composición capaz de formar una espuma fenólica.
- 30 12. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 7, en la cual dicho componente formador de espuma, o una combinación de componentes, capaz o capaces de formar una estructura alveolar comprende al menos un componente termoplástico.
13. La composición susceptible de transformación en espuma de la reivindicación 12, en la cual dicho al menos un componente termoplástico comprende una poliolefina.
- 35 14. Un método para formación de una espuma que comprende combinar a) y b):
 - a) un agente de soplado que comprende desde 75% a 90% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, desde 1% a 15% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y desde 1% a 15% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano; y
 - b) un componente formador de espuma, o una combinación de componentes, capaz o capaces de formar una estructura alveolar.
- 40 15. Un método para formación de una espuma que comprende combinar a) y b):
 - a) i) desde 50% a 95% en peso de un agente de soplado que comprende desde 75% a 90% en peso de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, desde 1% a 15% en peso de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y desde 1% a 15% en peso de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano; y
 - 45 ii) desde 5% a 50% en peso de un co-agente de soplado que comprende uno o más componentes de hidrofluorocarbonos, hidrocarburos C₁ a C₆, alcoholes, éteres, diéteres, aldehídos, cetonas e hidrofluoroéteres C₁ a C₈, clorocarbonos C₁ a C₄, formiato de metilo, agua, dióxido de carbono, hidrofluoroolefinas C₃ a C₄, e hidroclorofluoroolefinas C₃ a C₄; y

b) un componente formador de espuma, o una combinación de componentes, capaz o capaces de formar una estructura alveolar.