

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 563**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2010 PCT/US2010/053296**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2011 WO2011050017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2010 E 10825564 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2491075**

54 Título: **Composiciones de agente de soplado de tetrafluorobuteno para espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

23.10.2009 US 254260 P

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

13.06.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2
King of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, BENJAMIN, B.;
COSTA, JOSEPH, S. y
BONNET, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 616 563 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

Composiciones de agente de soplado de tetrafluorobuteno para espumas de poliuretano

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a agentes de soplado para espumas termoestables. Más particularmente, la presente invención se refiere al uso de 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 solo o en una combinación como agente de soplado en la fabricación de espumas termoestables y espumas termoestables elaboradas con tales agentes de soplado.

Antecedentes de la invención

10 El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono exigía la eliminación gradual del uso de clorofluorocarbonos (CFCs). Materiales más "respetuosos" con la capa de ozono, tales como hidrofluorocarbonos (HFCs) por ejemplo, HFC-134a sustituyeron a los clorofluorocarbonos. Los últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, que producen calentamiento global y se regularon por el protocolo de Kioto sobre el cambio climático. Los materiales de sustitución emergentes, hidrofluoropropenos, mostraron ser aceptables medioambientalmente, es decir tienen un potencial de agotamiento de ozono (ODP) de cero y un potencial de calentamiento global aceptablemente bajo (GWP).

15 Actualmente, los agentes de soplado para espumas termoestables incluyen HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc que tienen un potencial de calentamiento global relativamente alto, e hidrocarburos tales como isómeros de pentano que son inflamables y tienen una eficiencia energética baja. Por tanto, se están buscando nuevos agentes de soplado alternativos. Materiales hidroolefinicos halogenados tales como hidrofluoropropenos y/o hidroclofluoropropenos han generado interés como sustitutos para los HFC. La inestabilidad química intrínseca de estos materiales en la baja atmósfera proporciona el bajo potencial de calentamiento global y las propiedades de agotamiento de ozono de cero o cercanas a cero deseadas.

20 El objeto de la presente invención es proporcionar composiciones novedosas que puedan servir como agentes de soplado para espumas termoestables y espumas termoestables elaboradas a partir de las mismas que proporcionen características únicas para cumplir las exigencias de potencial de agotamiento de ozono bajo o cero, potencial de calentamiento global menor y que presenten una baja toxicidad.

25 El documento WO 2008/118627 da a conocer agentes de soplado para espumas de polímero aromático de alqueno tales como poliestireno. Este documento también describe un procedimiento para preparar una espuma de polímero aislante térmicamente.

30 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de agentes de soplado basados en hidroolefinas halogenadas insaturadas con un agotamiento de ozono insignificante (bajo o cero) y bajo GWP. Los agentes de soplado comprenden la hidrofluoroolefina (HFO), 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 solo o en una combinación que incluye una hidrofluoroolefina (HFO) adicional, una hidroclofluoroolefina (HCFO), un hidrofluorocarbono (HFC), un hidrofluoroéter (HFE), un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, una cetona, un éter/diéter o dióxido de carbono. Los presentes inventores encontraron que el 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 muestra inesperadamente un mejor rendimiento cuando forma espuma de poliuretano que otros isómeros de HFO-1354.

35 Los isómeros de HFO 1354 son, E/Z-CF₃CH=CF-CH₃, E/Z-CF₃CF=CHCH₃, E/Z-CF₃CH=CHCH₂F, E/Z-CHF₂CF=CF-CH₃, E/Z-CHF₂CF=CHCH₂F, E/Z-CHF₂CH=CFCH₂F, E/Z-CHF₂CH=CHCHF₂, E/Z-CH₂FCF=CFCH₂F, E/Z-CH₂FCH=CHCF₃, E/Z-CH₂FCF=CHCHF₂, CF₃CH₂CF=CH₂, CF₃CFHCH=CH₂, E/Z-CF₃CH₂CH=CHF, CHF₂CF₂CH=CH₂, CHF₂CHFCH=CH₂, E/Z-CHF₂CHFCH=CHF, CH₂FCF₂CF=CH₂, E/Z-CH₂FCF₂CH=CHF, E/Z-CH₂FCHFCF=CFH, CH₂FCHFCF=CF₂, CH₂FCH₂CF=CF₂, E/Z-CH₃CF₂CF=CFH, CH₃CF₂CH=CF₂.

45 Se ha propuesto la hidrofluoroolefina (HFO) HFO-1354 como agente de soplado que presenta un bajo potencial de calentamiento global y un valor cero de agotamiento de ozono. El bajo potencial de calentamiento global es un resultado de la degradación atmosférica de las hidrohaloolefinas.

50 Puede usarse el HFO 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1, solo o en una combinación con HFOs adicionales como agente espumante para espumas termoestables al mezclarlo en una mezcla de polioles. Los productos resultantes muestran cualidades superiores incluyendo densidad reducida y factor k mejorado. El agente espumante 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 se disuelve fácilmente en polímeros termoestables, y proporciona un grado de plastificación suficiente para producir espumas aceptables. El 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 es un líquido a temperatura ambiental, lo que permite una facilidad de manejo tal como desean diversas industrias particularmente para espumas de poliuretano. El componente de HFO adicional preferido contiene típicamente 3, 4, ó 5 carbonos, e incluye pero no se limita a pentafluoropropanos, tales como 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO 1225ye); tetrafluoropropenos, tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234ze), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234yf), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234ye); trifluoropropenos, tales como 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) y mezclas de los mismos. Realizaciones

preferidas de la invención son composiciones de agente de soplado de hidroolefinas halogenadas insaturadas con puntos de ebullición normales menores de aproximadamente 60°C.

La composición de agente de soplado de la presente invención preferida, 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1, solo o en una combinación, presenta buena solubilidad en mezclas de polioles usadas en la producción de espumas de poliisocianurato y de poliuretano. Cuando se usa una combinación de agentes de soplado, una mayor parte de la composición de agente de soplado de la presente invención es 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1. La combinación de agentes de soplado preferida produce una espuma que tiene niveles deseables de valor de aislamiento.

Puede usarse el agente de soplado 2,4,4,4-tetrafluorobuteno de la presente invención en combinación con otros agentes de soplado que incluyen pero no se limitan a: (a) hidrofluorocarbonos que incluyen pero no se limitan a difluorometano (HFC32); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC125); 1,1,1-trifluoroetano (HFC143a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC134); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a); 1,1-difluoroetano (HFC152a); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC365mfc) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC4310mee), (b) hidrofluoroolefinas adicionales que incluyen pero no se limitan a tetrafluoropropenos (HFO1234), trifluoropropenos (HFO1243), pentafluorobutenos (HFO1345), tetrafluorobutenos (HFO 1354) diferentes a 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1, hexafluorobutenos (HFO1336), heptafluorobutenos (HFO1327), heptafluoropentenos (HFO1447), octafluoropentenos (HFO1438), nonafluoropentenos (HFO1429), (c) hidrocarburos que incluyen pero no se limitan a, isómeros de pentano, isómeros de butano, (d) hidrofluoroéteres (HFE) tales como, C₄F₉OCH₃ (HFE-7100), C₄F₉OC₂H₅ (HFE-7200), CF₃CF₂OCH₃ (HFE-245cb2), CF₃CH₂CHF₂ (HFE-245fa), CF₃CH₂OCF₃ (HFE-236fa), C₃F₇OCH₃ (HFE-7000), 2-trifluorometil-3-etoxidodecafluorohexano (HFE 7500), 1,1,1,2,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-pentano (HFE-7600), 1,1,1,2,2,3,5,5-decafluoro-3-metoxi-4-(trifluorometil)pentano (HFE-7300), etil nonafluoroisobutil éter/etil nonafluorobutil éter (HFE 8200), CHF₂OCHF₂, CHF₂-OCH₂F, CH₂F-OCH₂F, CH₂F-O-CH₃, ciclo-CF₂CH₂CF₂-O, ciclo-CF₂CF₂CH₂-O, CHF₂-CF₂CHF₂, CF₃CF₂-OCH₂F, CHF₂-O-CHF₂CF₃, CHF₂-OCF₂CHF₂, CH₂F-O-CF₂CHF₂, CF₃-O-CF₂CH₃, CHF₂CHF-O-CHF₂ CF₃-O-CHFCH₂F, CF₃CHF-O-CH₂F, CF₃-O-CH₂CHF₂, CHF₂-O-CH₂CF₃, CH₂CF₂-O-CH₂F, CHF₂-O-CF₂CH₃, CHF₂CF₂-O-CH₃ (HFE254pc), CH₂F-O-CHFCH₂F, CHF₂-CHF-O-CH₂F, CF₃-O-CHFCH₃, CF₃CHF-O-CH₃, CHF₂-O-CH₂CHF₂, CF₃-O-CH₂CH₂F, CF₃CH₂-O-CH₂F, CF₂HCF₂CF₂-O-CH₃, CF₃CHFCF₂-O-CH₃, CHF₂CF₂CF₂-O-CH₃, CHF₂CF₂CH₂-OCHF₂, CF₃CF₂CH₂-O-CH₃, CHF₂CF₂-O-CH₂CH₃, (CF₃)₂CF-O-CH₃, (CF₃)₂CH-O-CHF₂, (CF₃)₂CH-O-CH₃, y mezclas de los mismos; (e) alcoholes de C1 a C5, ésteres de C1 a C5, aldehídos de C1 a C4, cetonas de C1 a C4, diéteres y éteres de C1 a C4 y dióxido de carbono, (f) HCFO tales como, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropenos (HCFO-1233zd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y HCFO1223 y mezclas de los mismos.

Las composiciones espumables de la presente invención generalmente incluyen uno o más componentes que pueden formar una espuma que tiene generalmente una estructura celular y un agente de soplado, típicamente en una combinación, según la presente invención. En determinadas realizaciones, el uno o más componentes comprenden una composición termoestable que puede formar espuma y/o composiciones espumables. Los ejemplos de composiciones termoestables incluyen composiciones de espuma de poliuretano y poliisocianurato, y también composiciones de espuma fenólicas. En tales composiciones de espuma termoestables, puede incluirse un agente de soplado según la presente invención en la composición espumable, o como parte de una composición de dos o más partes, que incluye preferiblemente uno o más de los componentes que pueden reaccionar y/o espumarse en las condiciones adecuadas para formar una espuma o estructura celular.

La invención también se refiere a espuma, y preferiblemente espuma de célula cerrada, preparada a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene una composición de agente de soplado según la presente invención. En aún otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables que comprenden espumas termoestables, tales como espumas de poliuretano y poliisocianurato, preferiblemente espumas de baja densidad, espumas flexibles o rígidas con una composición de agente de soplado de la presente invención.

Los expertos en la técnica apreciarán que el orden y la manera en los que se forma la combinación de agente de soplado de la presente invención y/o se añade a la composición espumable no afecta generalmente a la operabilidad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de espumas de poliuretano, es posible que los diversos componentes de la combinación de agente de soplado, e incluso los componentes de la presente composición, no se mezclen previamente a la introducción al equipo de espumación, o incluso que los componentes no se añadan en el mismo lugar en el equipo de espumación. Por tanto, en determinadas realizaciones puede desearse introducir uno o más componentes de la combinación de agente de soplado en una mezcladora con la esperanza de que los componentes se unirán en el equipo de espumación y/o funcionarán más eficazmente de esta manera. Sin embargo, en determinadas realizaciones, se combinan de antemano dos o más componentes de la combinación de agente de soplado y se introducen juntos en la composición espumable, o bien directamente o bien como parte de una premezcla que se añade entonces adicionalmente a las otras partes de la composición espumable.

En determinadas realizaciones, una premezcla de polioles del lado-B puede incluir polioles, tensioactivos a base de silicio o no de silicio, catalizadores a base de amina o no de amina, supresores/retardantes de llama, eliminadores de ácido, eliminadores de radicales, cargas, y otros estabilizadores/inhibidores necesarios y mezclas de los mismos. Los polioles a modo de ejemplo incluyen poliéter polioles a base de glicerina tales como CARPOL[®] GP-700, GP-725, GP-4000, GP-4520; poliéter polioles a base de amina tales como CARPOL[®] TEAP-265 y EDAP-770, JEFFOL[®] AD-

310; poliéter polioles a base de sacarosa tales como JEFFOL® SD-360, SG-361, y SD-522, VORANOL® 490, CARPOL® SPA-357; poliéter polioles a base de bases de Mannich tales como JEFFOL® R-425X y R-470X; poliéter polioles a base de sorbitol tales como JEFFOL S-490; poliéter polioles aromáticos tales como TERATE® 2541 y 3510, STEPANPOL® PS-2352, TEROL® TR-925.

- 5 Los catalizadores a modo de ejemplo incluyen N,N-dimetiletanolamina (DMEA), N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), bis(N,N-dimetilaminoetil)éter (BDMAFE), N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina (PDMAFE), 1,4-diazadiclo[2,2,2]octano (DABCO), 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol (DMAFE), 2-((2-dimetilaminoetoxi)-etilmetilamino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)-propil)amino-2-propanol, N,N',N"-tris(3-dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, dimorfolinodietiléter (DMDEE), N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N',N"-pentametildipropilentriamina, N,N'-dietilpiperazina y etc. En particular, son útiles aminas terciarias, secundarias o primarias estéricamente impedidas, por ejemplo, dicitlohexilmetilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilisopropilamina, metilisopropilbencilamina, metiliclopentilbencilamina, isopropil-sec-butyl-trifluoroetilamina, dietil-(α -feniletil)amina, tri-n-propilamina, dicitlohexilamina, t-butilisopropilamina, di-t-butilamina, ciclohexil-t-butilamina, di-sec-butilamina, dicitlopentilamina, di-(α -trifluorometiletil)amina, di-(α -feniletil)amina, trifenilmetilamina, y 1,1,dietil-n-propilamina. Otras aminas impedidas estéricamente son las morfolin, imidazoles, compuestos que contienen éter tales como dimorfolindietiléter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, bis(dimetilaminoetil)éter, imidazol, n-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, dimorfolindimetiléter, N,N,N',N',N",N"-pentametildietilentriamina, N,N,N',N',N",N"-pentaetildietilentriamina, N,N,N',N',N",N"-pentametildipropilentriamina, bis(dietilaminoetil)éter, bis(dimetilaminopropil)éter, o combinaciones de los mismos.
- 10
- 15
- 20 Los catalizadores no de amina incluyen octoato estañoso, dilaurato de dibutilestaño, mercaptida de dibutilestaño, propionato fenilmercúrico, octoato de plomo, acetato/octoato de potasio, formatos de amonio cuaternario, acetilacetato férrico y mezclas de los mismos.

El nivel de uso de los catalizadores típicamente oscila en una cantidad de entre el 0,05 y el 4,00% en peso de premezcla de polioliol, preferiblemente entre el 0,15 y el 3,60% en peso, y más preferiblemente entre el 0,40 y el 2,60% en peso.

25

Los tensioactivos a modo de ejemplo incluyen copolímeros en bloque de polioxialquileno-polisiloxano tales como B8404, B8407, B8409, y B8462 de Goldschmidt, DC-193, DC-197, DC-5582, y DC-5598 de Air Products, L-5130, L5180, L-5340, L-5440, L-6100, L-6900, L-6980, y L-6988 de Momentive. Tensioactivos no de silicona a modo de ejemplo son sales de ácido sulfónico, sales de metales alcalinos de ácido graso, sales de amonio de ácido graso, ácido oleico, ácido esteárico, ácido dodecibencenodisulfónico, ácido dinaftilmetanodisulfónico, ácido ricinoleico, un alquilfenol oxietilado, un alcohol graso oxietilado, un aceite de parafina, un éster de aceite de ricino, un éster de ácido ricinoleico, aceite rojo de Turquía, aceite de cacahuate, un alcohol graso de parafina y combinaciones de los mismos. Los niveles de uso típicamente son del 0,4 al 6% en peso de premezcla de polioliol, preferiblemente del 0,8 al 4,5% en peso, y más preferiblemente del 1 al 3% en peso.

30

Los retardantes de llama a modo de ejemplo incluyen fosfato de tricloropropilo (TCPP), fosfato de trietilo (TEP), etilfosfato de dietilo (DEEP), bis(2-hidroxi)etilaminometilfosfonato de dietilo, ésteres a base de anhídrido bromado, dibromoneopentilglicol, poliéter polioles bromados, melamina, polifosfato de amonio, trihidrato de aluminio (ATH), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo), fosfato de tri(2-clororetilo), fosfato de tri(2-cloroisopropilo), fosfato de cloroalquilo/fosfonato oligomérico, fosfato de cloroalquilo oligomérico, retardante de llama bromado basado en pentabromo difenil éter, metilfosfonato de dimetilo, N,N-bis(2-hidroxi)etilaminometilfosfonato de dietilo, fosfonato oligomérico y derivados y combinaciones de los mismos.

35

40

En determinadas realizaciones, se desean eliminadores de ácido, eliminadores de radicales, y otros estabilizadores/inhibidores. Los estabilizadores/inhibidores a modo de ejemplo incluyen 1,2-epoxibutano, glicidil metil éter, terpenos cíclicos tales como dl-limoneno, l-limoneno, d-limoneno y etc, 1,2-epoxi-2,2-metilpropano, nitrometano, dietilhidroxilamina, alfa-metilestireno, isopreno, p-metoxifenol, m-metoxifenol, óxido de dl-limoneno, hidrazinas, 2,6-di-t-butilfenol, hidroquinona, ácidos orgánicos tales como ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido hidroxámico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido isocaproico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido cianoacético, ácido pirúvico, ácido benzoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido acelaico, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico y combinaciones de los mismos. Pueden usarse, si se necesitan, otros aditivos tales como promotores de adhesión, antiestáticos, antioxidantes, carga, hidrólisis, lubricantes, antimicrobianos, pigmentos, modificadores de la viscosidad, resistencia a UV. Los ejemplos de estos aditivos incluyen pero no se limitan a, fenoles impedidos estéricamente, difenilaminas, derivados de benzofuranona, hidroxitolueno butilado (BHT), carbonato de calcio, sulfato de bario, fibras de vidrio, fibras de carbono, microesferas, sílices, melamina, negro de carbono, formas de ceras y jabones, derivados organometálicos de antimonio, cobre, y arsénico, dióxido de titanio, óxido de cromo, óxido de hierro, éteres de glicol, ésteres de dimetil-AGS, carbonato de propileno, derivados de compuestos de benzofenona y benzotriazol y mezclas de los mismos.

45

50

55

Ejemplos

Ejemplo 1

- Cada una de las formulaciones que se sometieron a prueba (todas tenían un índice Iso de 115) contenía RUBINATE[®] M, un diisocianato de metilendifenilo polimérico (MDI) disponible en Huntsman; Jeffol R-425-X, un polioliol de Huntsman; VORANOL[®] 490, un polioliol de Dow Chemical, Stepenpol PS 2352, un polioliol de Stepan. ANTIBLAZE[®] 80 es un retardante de llama de Rhodia; B 8465 es un tensioactivo de Goldschmidt Chemical Corporation.
- 5 POLYCAT[®] 8 y 5 (pentametildietilentriamina, PMDETA) están disponibles en Air Products. Se sometieron a prueba tres isómeros de HFO 1354: (A) 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1, (B) Z-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2 y (C) E-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2. Puesto que son isómeros, tienen el mismo peso molecular de 128 g/mol. La tabla 1 resume la fórmula usada. El nivel de soplado total fue de 20,0 mls/g.

Tabla 1 Formulación

Formulación	(% en peso)
JEFFOL [®] R-425-X	10,88
VORANOL [®] 490	18,13
STEPENPOL [®] PS2352	7,25
ANTIBLAZE [®] 80	2,36
Agua	0,64
B 8465	0,71
POLYCAT [®] 8	0,36
PMDETA	0,07
HFO 1354	6,85
RUBINATE [®] M	52,72
Total	100,00

10 Ejemplo 2

La solubilidad de un agente de soplado en una mezcla de polioliol determina la eficiencia de soplado, la calidad de la espuma que tiene un impacto directo en las propiedades de aislamiento. Usando la fórmula como en la tabla 1, se evaluó la solubilidad por su apariencia cuando se mezclaba en los polioliol. Los resultados se resumen en la tabla 2,

Tabla 2 Solubilidad de HFO 1354 en mezclas de polioliol

Isómero HFO 1354	A	B	C
Apariencia de las mezclas de polioliol	Transparente	Transparente	Opaca*

*Opaca: de tipo emulsión, y difícil de añadir en mezclas de polioliol

- 15 A: 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1

B: Z-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2

C: E-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2

Los datos muestran que la solubilidad de C, E-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2 en mezclas de polioliol es pobre en comparación con los otros dos isómeros, por tanto no puede ser un agente de soplado eficaz.

20 Ejemplo 3

Se mezclaron el lado-A (MDI) y el lado-B (mezcla del polioliol, tensioactivo, catalizadores, agente de soplado, y aditivos) con un mezclador manual y se dispensaron en un contenedor para formar una espuma de expansión libre. Al hacer una espuma de expansión libre, se permite que el material dispensado se expanda en un recipiente abierto. La espuma resultante tuvo un tiempo de gelificación de 53 segundos, y un tiempo libre de pegajosidad de 90 segundos, la densidad de espumación libre se resume en la tabla 3

- 25

Tabla 3 Densidad de expansión libre

Isómero HFO 1354	A	B	C
Densidad, pcf	2,05±0,01	2,08±0,01	2,24±0,02

Los datos en la tabla 3 muestran que C, E-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2 no es tan eficaz como los otros dos ya que la densidad de expansión libre de la espuma resultante es mucho mayor.

Ejemplo 4

Se estudió la estabilidad dimensional de las espumas usando una muestra de 12,7cm x 12,7cm x 2,54cm (5"x5"x1") de espuma y midiendo el cambio en las dimensiones de la espuma madurada en condiciones ambientales, los resultados se resumen en la tabla 4,

5

Tabla 4 Estabilidad dimensional

Isómero HFO 1354	A	B	C
Cambio dimensional	Ninguno	Reducido	Ninguno

Los resultados en la tabla 4 muestran que la espuma compuesta por B, Z-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2 no es dimensionalmente estable incluso tras 14 días, lo que sugiere que no es un agente de soplado eficaz.

Ejemplo 5

10

Se realizaron las mediciones del factor k (ASTM C518) en las espumas entre -12,22°C y 54,44°C (10 y 130°F). Los factores k iniciales se toman en el plazo de 24 horas tras retirar la piel de la espuma con una sierra de cinta. Los factores k más bajos indican mejores valores de aislamiento. Los resultados se resumen en la tabla 5.

Temperatura °C (°F)	k W/M²K (Btu.in./ft².h.°F) de HFO 1354		
	A	B	C
-8 (17,6)	0,0187 (0,1297)	0,0198 (0,1371)	0,0189 (0,1315)
0 (32,0)	0,0188 (0,1303)	0,0197 (0,1368)	0,0195 (0,1355)
10 (50,0)	0,0194 (0,1347)	0,0196 (0,1361)	0,0207 (0,1434)
24 (75,2)	0,0209 (0,1452)	0,0201 (0,1395)	0,0224 (0,1554)
40 (104,0)	0,0229 (0,1587)	0,0217 (0,1508)	0,0245 (0,1702)

Los datos en la tabla 5 muestran que por encima del intervalo de temperatura de -8 a +40°C (de 17,6 a 104,0°F), A, 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 es el mejor agente de soplado con respecto al factor k inicial dado que se llega al mejor aislamiento térmico para aislamientos a temperatura baja y alta.

15

Ejemplo 6

Se midió el factor k de las espumas a 10°C (50°F) en función del tiempo para estudiar la maduración del factor k, se siguió la norma ASTM C518 como en el ejemplo 5. Los datos se resumen en la tabla 6.

Tabla 6 Factor k maduro

Tiempo (días)	k W/M²K (Btu.in./ft².h.°F) de HFO 1354		
	A	B	C
30	0,0199 (0,1383)	0,0231	0,0224 (0,1557)
60	0,0208 (0,1444)	0,0251 (0,1744)	0,0229 (0,1586)
90	0,0216 (0,1501)	0,0258 (0,1791)	0,0231 (0,1601)
120	0,0220 (0,1526)	0,0261 (0,1811)	0,0235 (0,1632)

20

La tabla 6 muestra que incluso aunque B, Z-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2 tenía un factor k bajo en comparación con C, E-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2 (tabla 5), su factor k disminuyó rápidamente, debido probablemente a la contracción de la espuma. La espuma C, E-1,1,1,3-tetrafluorobuteno-2 no se contrajo y su factor k aumentó mucho más rápido que el de A. Esto se debe lo más probablemente a que la calidad de la espuma C es más baja que la de A, 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 debido a la poca solubilidad en mezclas de poliols. Por tanto la espuma compuesta por A, 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1 tiene la tasa de maduración significativamente más lenta.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de espumación de una espuma de poliuretano que comprende mezclar componentes que forman espuma de poliuretano con un agente de soplado de espuma que comprende 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1.
- 5 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente de soplado de espuma comprende además un hidrofluorocarbono.
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que se selecciona dicho hidrofluorocarbono del grupo que consiste en difluorometano (HFC32); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC125); 1,1,1-trifluoroetano (HFC143a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC134); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a); 1,1-difluoroetano (HFC152a);
10 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC365mfc) 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC4310mee) y mezclas de los mismos.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente de soplado de espuma comprende además una hidrofluoroolefina.
- 15 5. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha hidrofluoroolefina se selecciona del grupo que consiste en tetrafluoropropenos (HFO1234); trifluoropropenos (HFO1243); tetrafluorobuteno (HFO 1354 distinto de 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1); pentafluorobutenos (HFO1345); hexafluorobutenos (HFO1336); heptafluorobutenos (HFO1327); heptafluoropentenos (HFO1447); octafluoropentenos (HFO1438); nonafluoropentenos (HFO1429) y mezclas de los mismos.
- 20 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente de soplado de espuma comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos, pentanos, butanos, alcoholes C1 a C5, ésteres C1 a C5, aldehídos C1 a C4, cetonas C1 a C4, éteres C1 a C4, dióxido de carbono, diéteres C1 a C4 y mezclas de los mismos.
- 25 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho agente de soplado de espuma comprende además una hidroclorofluoroolefina 1233zd y 1233xf.
8. Una composición espumable termoestable que comprende un polioliol y agente de soplado de 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1.
9. La composición de espuma termoestable según la reivindicación 8, que comprende además un agente de soplado adicional seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos, hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas y mezclas de los mismos.
- 30 10. La composición de espuma termoestable según la reivindicación 8, en la que dicho agente de soplado comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos, pentanos, butanos, alcoholes C1 a C5, ésteres C1 a C5, aldehídos C1 a C4, cetonas C1 a C4, éteres C1 a C4, dióxido de carbono, diéteres C1 a C4 y mezclas de los mismos.
- 35 11. Uso de una composición de agente de soplado para espumas termoestables que comprende 2,4,4,4-tetrafluorobuteno-1.