(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 644 786**

(51) Int. CI.:

***C09K 5/04*** (2006.01)
***C09K 3/30*** (2006.01)
***C08J 9/14*** (2006.01)
***A61L 2/02*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2008 E 12187363 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2570467**

(54) Título: **Composiciones de tetrafluoropropeno e hidrocarburos**

(30) Prioridad:

**05.07.2007 US 773958**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**30.11.2017**

(73) Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**
**115 Tabor Road**
**Morris Plains, NJ 07950 , US**

(72) Inventor/es:

**KNOPECK, GARY M.;**
**COOK, KANE D.;**
**SINGH, RAJIV R. y**
**PHAM, HANG T.**

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

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 tetrafluoropropeno e hidrocarburos

### CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere generalmente a composiciones que comprenden 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Más específicamente, la presente invención proporciona composiciones de tipo azeótropo que comprenden 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y particularmente a trans-1,3,3,3-tetrafluorpropeno y usos del mismo.

### ANTECEDENTES

Los líquidos basados en fluorocarburos han encontrado un uso generalizado en la industria en varias aplicaciones, que incluyen como propulsores, particularmente, propulsores de aerosol. Tales materiales también se han usado como refrigerantes, agentes de expansión, medios de transferencia de calor y dieléctricos gaseosos. Debido a los supuestos problemas medioambientales asociados al uso de algunos de estos líquidos, que incluyen potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados a ellos, se desea usar líquidos que tengan bajo potencial de destrucción del ozono o incluso cero, tales como los hidrofluorocarburos ("HFC"). Así, se desea el uso de líquidos que no contienen clorofluorocarburos ("CFC") o hidroclorofluorocarburos ("HCFC"). Además, algunos líquidos de HFC pueden tener potenciales de calentamiento global relativamente altos asociados a ellos, y se desea usar hidrofluorocarburo u otros líquidos fluorados que tienen potenciales de calentamiento global tan bajos como sea posible mientras que mantienen las propiedades de rendimiento deseadas. Se desean propiedades de estabilidad y toxicidad relativamente bajas en muchas aplicaciones. Adicionalmente, en ciertas aplicaciones se desea baja o ninguna inflamabilidad y el uso de líquidos de un solo componente o mezclas de tipo azeótropo, que no se fraccionan sustancialmente al hervir y evaporarse.

El documento WO 2005/105947 se refiere al uso de tetrafluoropropeno, particularmente HFO-1234, en una variedad de aplicaciones, que incluyen como refrigerantes para calentar y refrigerar, como agentes de expansión, como propulsores de aerosol, como composiciones de disolvente, y como agentes extintores y supresores del fuego.

El documento US 2006/243944 se refiere a composiciones para su uso en refrigeración, aire acondicionado, sistemas de bombas de calor, agentes de expansión de espumas, propulsores de aerosol y agentes de supresión del fuego y extintores del fuego, en el que la composición comprende una fluoro-olefina y al menos otro componente.

La identificación de nuevas mezclas medioambientalmente seguras que no se fraccionan es complicada debido al hecho de que la formación de azeótropos no es fácilmente predecible.

### DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

Los presentes inventores han desarrollado varias composiciones que ayudan a satisfacer la necesidad continua de alternativas a los CFC y HCFC. La presente invención proporciona el uso como agente de expansión de una composición que comprende al menos 5 % en peso de una composición de tipo azeótropo que comprende que consiste esencialmente en cantidades eficaces de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) y un compuesto seleccionado del grupo que consiste en propano, n-butano e isobutano, en la producción de una espuma termoplástica, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención también proporciona una composición espumable que comprende uno o más componentes capaces de formar espuma termoplástica y una composición de tipo azeótropo de la invención, y una espuma termoplástica de células cerradas formada a partir de la composición espumable.

Así, aspectos preferidos de la presente invención vencen al menos algunas de las limitaciones anteriormente mencionadas proporcionando composiciones de tipo azeótropo que tienen, en realizaciones preferidas, deseablemente bajos potenciales de calentamiento global. Además, los compuestos preferidos que van a usarse en combinación con HFO-1234 para formar las composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo son hidrocarburos (en lo sucesivo algunas veces denominados por comodidad "HC") y, por tanto, las presentes composiciones son capaces de ser usadas con buen efecto, mientras que están sustancialmente libres de CFC y HCFC. Además, las presentes composiciones de tipo azeótropo generalmente presentan características de punto de ebullición y de presión de vapor relativamente constantes.

Las composiciones preferidas de la invención tienden a presentar características que las hacen particularmente deseables para su uso en varias aplicaciones. Las presentes composiciones son útiles como agentes de expansión (tal como se usan a propósito de espumas, que incluyen espumas termoplásticas).

En realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienden a presentar potenciales de calentamiento global relativamente bajos ("GWP"), preferentemente inferiores a aproximadamente 1200, más preferentemente inferiores a aproximadamente 1000, más preferentemente inferiores a aproximadamente 500, e incluso más preferentemente inferiores a aproximadamente 150. Ciertas realizaciones de las presentes composiciones tienden también a tener propiedades similares a muchos materiales de HFC convencionales. Por consiguiente, los solicitantes han

reconocido que tales composiciones pueden usarse con gran ventaja en varias aplicaciones, que incluyen como sustituciones para CFC tales como diclorodifluorometano (CFC-12), HCFC, tales como clorodifluorometano (HCFC-22), y HFC, tales como tetrafluoroetano (HFC-134a) y difluorometano (HFC-152a), y combinaciones de HFC y CFC, tales como la combinación de CFC-12 y 1,1-difluoretano (HFC-152a) (siendo la combinación CFC-12:HFC-152a en una relación másica 73,8:26,2 conocida como R-500) en aplicaciones de refrigerante, aerosol, y otras aplicaciones.

Adicionalmente, los solicitantes han reconocido sorprendentemente que las composiciones preferidas de tipo azeótropo de la presente invención existen y pueden ser fácilmente formadas en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento. Por consiguiente, también se proporcionan métodos de producción de composiciones de tipo azeótropo que comprenden la etapa de combinar HFO-1234, preferentemente HFO-1234ze, e incluso más preferentemente trans-HFO-1234ze, y un compuesto seleccionado del grupo que consiste en propano, n-butano, isobutano y 2-metilbutano, y combinaciones de dos o más de estos, en cantidades eficaces para producir una composición de tipo azeótropo.

El término "HFO-1234" se usa en el presente documento para referirse a todos los tetrafluoropropenos. Entre los tetrafluoropropenos están incluidos HFO-1234yf y tanto cis- como trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze). El término HFO-1234ze se usa en el presente documento genéricamente para referirse a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, independiente de si está en la forma cis o trans. Los términos "cisHFO-1234ze" y "transHFO-1234ze" se usan en el presente documento para describir la forma cis y trans de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, respectivamente. El término "HFO-1234ze", por tanto, incluye dentro de su alcance cis-HFO-1234ze, trans-HFO-1234ze, y todas las combinaciones y mezclas de éstos.

Aunque las propiedades de cis-HFO-1234ze y trans-HFO-1234ze se diferencian en al menos algunos respectos, y aunque las presentes composiciones de tipo azeótropo se basan principalmente en trans-HFO-1234ze, se contempla que la forma cis-HFO-1234ze puede estar presente en ciertas realizaciones en cantidades que no niegan la naturaleza esencial de la composición de tipo azeótropo. Por consiguiente, debe entenderse que los términos "HFO-1234ze" y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se refieren a ambos estereoisómeros, y el uso de este término está previsto para indicar que cada una de las formas cis y trans se aplica y/o es útil para el fin establecido, a menos que se indique lo contrario.

Los compuestos de HFO-1234 son materiales conocidos y se enumeran en las bases de datos de Chemical Abstracts. La producción de fluoropropenos tales como $CF_3CH=CH_2$ por fluoración catalítica en fase vapor de diversos compuestos C3 saturados e insaturados que contienen halógeno se describe en las patentes de EE.UU. N.º 2.889.379; 4.798.818 y 4.465.786. El documento EP 974.571 desvela la preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en fase vapor con un catalizador basado en cromo a temperatura elevada, o en fase líquida con una disolución alcohólica de KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ o $Mg(OH)_2$. Además, métodos de producción de los compuestos según la presente invención se describen generalmente a propósito de la solicitud de patente de los Estados Unidos pendiente titulada "Process for Producing Fluoropropenes" que lleva el número de expediente de agente (H0003789 (26267)).

Además, los solicitantes han reconocido que las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención presentan propiedades que las hacen ventajosas para su uso como, o en, numerosas aplicaciones, que incluyen como agentes de expansión. Por consiguiente, aún otros aspectos de la presente invención proporcionan una o más composiciones de tipo azeótropo de la presente invención y métodos asociados a éstas y otros usos.

Aquellos expertos en la materia serán fácilmente capaces de adaptar las presentes composiciones para su uso en tales aplicaciones sin excesiva experimentación.

**Composiciones de tipo azeótropo**

Como se usa en el presente documento, el término "tipo azeótropo" está previsto en su sentido más amplio para incluir tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. A partir de los principios fundamentales, el estado termodinámico de un líquido se define por la presión, temperatura, composición de líquido y composición de vapor. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el que la composición de líquido y la composición de vapor son iguales a la presión y temperatura establecidas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica tienen ebullición constante y no pueden separarse durante un cambio de fase.

Las composiciones de tipo azeótropo tienen ebullición constante o ebullición esencialmente constante. En otras palabras, para composiciones de tipo azeótropo, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición de líquido original. Así, con la ebullición o evaporación, cambia la composición de líquido, si lo hace, solo a un grado mínimo o despreciable. Esto debe ser contrastado con composiciones de tipo no azeótropo en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición de líquido cambia a un grado sustancial. Todas las composiciones de tipo azeótropo de la invención dentro de los intervalos indicados, además de ciertas composiciones fuera de estos intervalos, son de tipo azeótropo.

Las composiciones de tipo azeótropo de la invención pueden incluir componentes adicionales que no forman nuevos sistemas de tipo azeótropo, o componentes adicionales que no están en el primer corte de destilación. El primer

corte de destilación es el primer corte tomado después de que la columna de destilación muestre operación en estado estacionario en condiciones de reflujo total. Una forma de determinar si la adición de un componente forma un nuevo sistema de tipo azeótropo de manera que esté fuera de la presente invención es destilar una muestra de la composición con el componente en condiciones que se esperaría que separaran una mezcla no azeotrópica en sus componentes separados. Si la mezcla que contiene el componente adicional es de tipo no azeótropo, el componente adicional se fraccionará de los componentes de tipo azeótropo. Si la mezcla es de tipo azeótropo, se obtendrá alguna cantidad finita de un primer corte de destilación que contiene todos los componentes de mezcla que son de ebullición constante o se comportan como una única sustancia.

De esto resulta que otra característica de las composiciones de tipo azeótropo es que hay un intervalo de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo o ebullición constante. Todas aquellas composiciones pretenden estar cubiertas por los términos "tipo azeótropo" y "ebullición constante". Como un ejemplo, es muy sabido que a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, a medida que lo hace el punto de ebullición de la composición. Así, un azeótropo de A y B representa un único tipo de relación, pero con una composición variable dependiendo de la temperatura y/o presión. De esto resulta que, para composiciones de tipo azeótropo, hay un intervalo de composiciones que contiene los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeótropo. Todas aquellas composiciones pretenden estar cubiertas por el término de tipo azeótropo como se usa en el presente documento.

Está bien reconocido en la materia que no es posible predecir la formación de azeótropos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º 5.648.017 (columna 3, líneas 64-65) y la patente de EE.UU. N.º 5.182.040 (columna 3, líneas 62-63). Los solicitantes han descubierto inesperadamente que HFO-1234 y HC, particularmente los HC descritos anteriormente, forman composiciones de tipo azeótropo.

Según ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención consisten esencialmente en cantidades eficaces de HFO-1234 y los HC anteriormente indicados. El término "cantidades eficaces", como se usa en el presente documento con respecto a las composiciones de tipo azeótropo y azeotrópicas, se refiere a la cantidad de cada componente que tras la combinación con el otro componente, produce la formación de una composición de tipo azeótropo de la presente invención. Con respecto a las composiciones que no son necesariamente composiciones de tipo azeótropo, el término "cantidades eficaces" significa aquellas cantidades que lograrán las propiedades deseadas para la aplicación particular. Las composiciones de la presente invención, particularmente las composiciones de tipo azeótropo o azeotrópicas de la presente invención, pueden producirse combinando cantidades eficaces de HFO-1234 y un componente, preferentemente en forma líquida, seleccionado del grupo que consiste en propano, n-butano, isobutano, y combinaciones de dos o más de éstos. Cualquiera de una amplia variedad de métodos conocidos en la técnica para combinar dos o más componentes para formar una composición puede adaptarse para su uso en los presentes métodos para producir una composición de tipo azeótropo. Por ejemplo, trans-HFO-1234ze y propano pueden mezclarse, juntarse, o combinarse de otro modo a mano y/o a máquina, como parte de un lote o reacción continua y/o proceso, o mediante combinaciones de dos o más de tales etapas. En vista de la divulgación en el presente documento, aquellos expertos en la materia serán fácilmente capaces de preparar composiciones de tipo azeótropo según la presente invención sin excesiva experimentación.

Preferentemente, la presente composición, particularmente las composiciones de tipo azeótropo, consisten esencialmente en más del cero a aproximadamente el 99 % en peso de trans-HFO-1234ze, y de aproximadamente el 1 % en peso a menos del 100 % en peso de uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en propano, n-butano e isobutano. Se apreciará por aquellos expertos en la materia que la producción de trans-HFO-1234ze comúnmente producirá producto que incluye una pequeña proporción de compuestos que no son trans-HFO-1234ze. Por ejemplo, será común y se esperaría que un producto designado trans-HFO-1234ze incluyera un porcentaje menor, por ejemplo aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 1 % en peso, de otros componentes, que incluyen particularmente cis-HFO-1234ze y/o HFO-1234yf. El término "que consiste esencialmente en trans-HFO-1234ze", usado en el presente documento, pretende generalmente incluir tales composiciones.

En ciertas realizaciones, las presentes composiciones consisten esencialmente en de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 99 % en peso de trans-HFO- 1234ze, y de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 95 % en peso de uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en propano, n-butano e isobutano. Otras composiciones preferidas consisten esencialmente en de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 99 % en peso de trans-HFO-1234ze, y de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso de uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en n-butano e isobutano. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes en pesos informados en el presente documento se basan en el peso total de HFO-1234 y el uno o más componentes seleccionados del grupo indicado en la composición.

Según ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones de tipo azeótropo de trans-HFO-1234ze tienen un punto de ebullición de aproximadamente -15 ºC a aproximadamente -50 ºC, e incluso más preferentemente de aproximadamente -18 ºC a aproximadamente -45 ºC, a aproximadamente 99,3 kPa (14,4 psia). En ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienen un punto de ebullición de aproximadamente -41 ºC +/-

2 ºC. En otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienen un punto de ebullición de aproximadamente -20 ºC +/-2 ºC. Adicionalmente, en otras realizaciones preferidas, las presentes composiciones tienen un punto de ebullición de aproximadamente -23 ºC +/-1 ºC. Preferentemente, las composiciones que contienen HFO-1234 de la presente invención son composiciones de tipo azeótropo sustancialmente homogéneas.

**HFO-1234/Propano**

Ciertas realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan composiciones, y preferentemente composiciones de tipo azeótropo, que comprende trans-HFO-1234ze y propano. Preferentemente, las novedosas composiciones de tipo azeótropo de la presente invención comprenden cantidades eficaces de trans-HFO-1234ze y propano. Estas realizaciones proporcionan preferentemente composiciones de tipo azeótropo que consisten esencialmente en de más del cero a aproximadamente el 50 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze y de aproximadamente el 50 % en peso a menos del 100 % en peso de propano, más preferentemente de más del cero a aproximadamente el 40 % en peso de trans-HFO-1234ze y de aproximadamente el 60 % en peso a menos del 100 % en peso de propano, e incluso más preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 40 por ciento en peso de trans-HFO- 1234ze y de aproximadamente el 60 % en peso a aproximadamente el 99 % en peso de propano. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de tipo azeótropo consisten esencialmente en de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 45 % en peso de trans-HFO-1234ze y de aproximadamente el 65 % en peso a aproximadamente el 95 % en peso de propano.

Preferentemente, las composiciones de HFO-1234/propano de la presente invención tienen una ebullición de aproximadamente -40 ºC a aproximadamente -43 ºC a aproximadamente 99,3 kPa (14,4 psia).

Preferentemente, las composiciones de HFO-1234/propano de la presente invención tienen una ebullición de aproximadamente -42 ºC +/-2 ºC a aproximadamente 99,3 kPa (14,4 psia). En ciertas realizaciones, las composiciones tienen un punto de ebullición de preferentemente aproximadamente -42 ºC +/-1 ºC, medido a aproximadamente 99,3 kPa (14,4 psia).

El HFO-1234 de estas realizaciones es trans-HFO-1234ze.

**HFO-1234/n-butano**

En ciertas otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona composiciones, y preferentemente composiciones de tipo azeótropo, que comprenden trans-HFO-1234ze y n-butano. Preferentemente, tales novedosas composiciones de tipo azeótropo de la presente invención consisten esencialmente en cantidades eficaces de trans-HFO-1234ze y n-butano. Estas realizaciones proporcionan preferentemente composiciones de tipo azeótropo que consisten esencialmente en de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente menos del 100 % en peso de trans-HFO-1234ze y de más del cero a aproximadamente el 80 % en peso de n-butano, más preferentemente de aproximadamente el 50 % en peso a aproximadamente el 99 % en peso de trans-HFO-1234ze y de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso n-butano.

Preferentemente, las composiciones de HFO-1234/n-butano de la presente invención tienen una ebullición de aproximadamente -19 ºC a aproximadamente -22 ºC a aproximadamente 99,3 kPa (14,4 psia).

Preferentemente, las composiciones de HFO-1234/n-butano de la presente invención tienen una ebullición de aproximadamente -21 ºC +/-2 ºC a aproximadamente 96,5 kPa (14 psia).

**HFO-1234/Isobutano**

En ciertas otras realizaciones preferidas, la presente invención proporciona composiciones, y preferentemente composiciones de tipo azeótropo, que comprenden trans-HFO-1234ze e isobutano. Preferentemente, tales novedosas composiciones de tipo azeótropo de la presente invención consisten esencialmente en cantidades eficaces de trans-HFO-1234ze e isobutano. Estas realizaciones proporcionan preferentemente composiciones de tipo azeótropo que consisten esencialmente en de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente menos del 100 % en peso de trans-HFO-1234ze y de más del cero a aproximadamente el 80 % en peso de isobutano, más preferentemente de aproximadamente el 50 % en peso a aproximadamente el 99 % en peso de trans-HFO-1234ze y de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso de isobutano.

Preferentemente, las composiciones de HFO-1234/isobutano de la presente invención tienen una ebullición de aproximadamente -18 ºC a aproximadamente -24 ºC a aproximadamente 96,5 kPa (14 psia).

Preferentemente, las composiciones de HFO-1234/isobutano de la presente invención tienen una ebullición de aproximadamente -22 ºC +/-2 ºC a aproximadamente 96,5 kPa (14 psia).

**Aditivos de composición**

Las composiciones, y preferentemente composiciones de tipo azeótropo, de la presente invención pueden incluir además cualquiera de una variedad de aditivos opcionales que incluyen lubricantes, estabilizadores, pasivadores de metales, inhibidores de la corrosión, supresores de la inflamabilidad, y similares.

Según ciertas realizaciones, las composiciones, y preferentemente las composiciones de tipo azeótropo, de la presente invención comprenden además un estabilizador. Puede usarse cualquiera de una variedad de compuestos adecuados para estabilizar una composición de tipo azeótropo de la presente invención. Ejemplos de ciertos estabilizadores preferidos incluyen composiciones de estabilizador que comprenden compuestos estabilizadores basados en dieno, y/o compuestos de fenol, y/o epóxidos seleccionados del grupo que consiste en epóxidos aromáticos, epóxidos de alquilo, epóxidos de alquenilo, y combinaciones de dos o más de los mismos.

**Otras composiciones y métodos**

Otra realización más de la presente invención se refiere a un agente de expansión que comprende una o más composiciones, y preferentemente composiciones de tipo azeótropo de la invención. En general, el agente de expansión puede incluir las composiciones de tipo azeótropo de la presente invención en cantidades que oscilan ampliamente. Es generalmente preferido, sin embargo, que los agentes de expansión comprendan las presentes composiciones de tipo azeótropo en cantidades de al menos aproximadamente el 5 % en peso, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 15 % en peso, del agente de expansión. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de expansión comprende al menos aproximadamente el 50 % en peso de las presentes composiciones, y en ciertas realizaciones el agente de expansión consiste esencialmente en la presente composición de tipo azeótropo. En ciertas realizaciones preferidas, el agente de expansión incluye, además de las presentes composiciones, uno o más de los co-agentes de expansión, cargas, modificadores de la presión de vapor, supresores de llama, estabilizadores y adyuvantes similares.

En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables. Las composiciones espumables de la presente invención generalmente incluyen uno o más componentes capaces de formar espuma que tienen una estructura generalmente celular y un agente de expansión según la presente invención. En ciertas otras realizaciones, el uno o más componentes comprenden materiales termoplásticos, particularmente polímeros termoplásticos y/o resinas. Ejemplos de componentes de espuma termoplásticos incluyen poliolefinas, tales como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poli(tereftalato de etileno) (PET), y espumas formadas a partir de los mismos, preferentemente espumas de baja densidad. En ciertas realizaciones, la composición espumable termoplástica es una composición extruíble.

Se apreciará por aquellos expertos en la materia, especialmente en vista de la divulgación contenida en el presente documento, que el orden y modo en el que el agente de expansión de la presente invención se forma y/o añade a la composición espumable no afecta generalmente la operabilidad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de espumas extruíbles, es posible que los diversos componentes del agente de expansión, e incluso los componentes de la presente composición, no se mezclen antes de la introducción al equipo de extrusión, o incluso que los componentes no se añadan a la misma localización en el equipo de extrusión. Así, en ciertas realizaciones, puede desearse introducir uno o más componentes del agente de expansión en la primera localización en la prensa extrusora, que es aguas arriba del sitio de adición de uno o varios de los otros componentes del agente de expansión, con la esperanza de que los componentes entren juntos en la prensa extrusora y/u operen más eficazmente de este modo. Sin embargo, en ciertas realizaciones, dos o más componentes del agente de expansión se combinan de antemano y se introducen juntos en la composición espumable, bien directamente o bien como parte de la premezcla que entonces se añade adicionalmente a otras partes de la composición espumable.

La invención también se refiere a una espuma de células cerradas, preparada a partir de una formulación de espuma polimérica que contiene una composición de la invención, preferentemente como parte del agente de expansión.

Los presentes métodos y sistemas también incluyen formar una espuma de un componente que contiene un agente de expansión según la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, una porción del agente de expansión está contenida en el agente formador de espuma, preferentemente estando disuelto en un agente formador de espuma que es líquido a la presión dentro del recipiente, una segunda porción del agente de expansión está presente como una fase gaseosa separada. En tales sistemas, el agente de expansión contenido/disuelto hace que se cause, en gran parte, la expansión de la espuma, y la fase gaseosa separada opera para conferir fuerza propulsora al agente formador de espuma. Tales sistemas de un componente están normalmente y preferentemente envasados en un recipiente, tal como una lata de tipo aerosol, y el agente de expansión de la presente invención proporciona así preferentemente la expansión de la espuma y/o la energía para transportar la espuma/material espumable desde el envase, y preferentemente ambos. En ciertas realizaciones, tales sistemas y métodos comprenden cargar el envase con un sistema completamente formulado e incorporar un agente de expansión gaseoso según la presente invención en el envase, preferentemente una lata de tipo aerosol. En ciertas realizaciones preferidas, también pueden incorporarse agentes dispersantes, estabilizadores de células, tensioactivos y otros aditivos en las composiciones de agente de expansión de la presente invención. Los tensioactivos se añaden opcionalmente, pero preferentemente, para servir de estabilizadores de células. Algunos materiales representativos son comercializados con los nombres de DC-193, B-8404 y L-5340 que son, generalmente, co-polímeros de bloque de polisiloxano-polioxialquileno tales como los desvelados en las patentes de EE.UU. N.º 2.834.748, 2.917.480 y 2.846.458. Otros aditivos opcionales para la mezcla de agentes de expansión pueden incluir retardantes o supresores de llama tales como tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloropropil)fosfato, tri(2,3-dibromopropil)-fosfato, tri(1,3-dicloropropil)fosfato, fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, aluminio trihidratado, poli(cloruro de vinilo), y similares.

Cualquiera de los métodos muy conocidos en la técnica, tales como aquellos descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volúmenes I y II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, NY, puede usarse o adaptarse para su uso según las realizaciones de espumas de la presente invención.

**EJEMPLOS**

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos que pretenden ser ilustrativos, pero de ningún modo limitantes. Para los Ejemplos 1-3 y el Ejemplo de referencia 4 se usó un ebullómetro del tipo general descrito por Swietolslowski en su libro "Ebulliometric Measurements" (Reinhold, 1945).

**Ejemplo 1**

Se usa un ebullómetro que consiste en tubo de doble pared a vacío con un condensador encima que está adicionalmente equipado con un termómetro de cuarzo. Se cargan aproximadamente 9 gramos de propano (punto de ebullición normal -42,1 ºC) al ebullómetro y se mide la temperatura de ebullición. Se añaden cantidades progresivas de HFO-1234ze (99 % trans, punto de ebullición normal -19 ºC) en pequeños incrementos medidos y después de cada adición se mide otra vez la temperatura de ebullición. Los resultados se informan en la Tabla 1. Cada adición del HFO-1234ze de ebullición más alta debería haber producido, en ausencia de propiedades azeotrópicas, un aumento en la temperatura de ebullición de la mezcla. Sin embargo, se observa depresión de la temperatura cuando se añade HFO-1234 a propano, que indica que se forma un azeótropo de ebullición mínima binario, en cantidades de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 25 por ciento en peso de HFO-1234ze. El punto de ebullición de la composición cambió aproximadamente 1,1 ºC o menos durante el intervalo de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de HFO-1234ze, presentando propiedades de azeótropo y/o de tipo azeótropo durante este intervalo a la presión indicada.

Tabla 1

HFO-1234/Propano a 99,8 kPa (14,47 psia)

| T (ºC) | % en peso de trans-1234ze | % en peso de propano |
|---|---|---|
| -41,58 | 0 | 100,00 |
| -42,11 | 4,38 | 95,62 |
| -42,62 | 14,71 | 85,29 |
| -42,68 | 24,30 | 75,70 |
| -42,23 | 32,40 | 67,60 |
| -41,71 | 44,11 | 55,89 |
| -41,57 | 52,34 | 47,66 |
| -41,32 | 62,37 | 37,63 |
| -41,12 | 66,99 | 33,01 |
| -40,88 | 71,45 | 28,55 |
| -40,54 | 73,29 | 26,71 |

**Ejemplo 2**

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se cargan aproximadamente 27 gramos de HFO-1234ze (99 % trans, punto de ebullición normal -19 ºC) al ebullómetro y se añade n-butano (punto de ebullición normal -12 ºC) en incrementos medidos pequeños, y después de cada adición se mide otra vez la temperatura de ebullición. Los resultados se informan en la Tabla 2. Cada adición del n-butano de ebullición más alta debería haber producido, en ausencia de propiedades azeotrópicas, un aumento en la temperatura de ebullición de la mezcla. Sin embargo, se observa depresión de la temperatura cuando se añade butano a HFO-1234, que indica que se forma un azeótropo de ebullición mínima binario, en cantidades de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 10 por ciento en peso de n-butano. Además, los datos indican que se forma un segundo azeótropo de ebullición mínima en cantidades de más de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de n-butano. El punto de ebullición de la composición cambió aproximadamente 2,5 ºC o menos durante el intervalo de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de n-butano, presentando propiedades de azeótropo y/o de tipo azeótropo durante este intervalo a la presión indicada.

Tabla 2

HFO-1234/n-butano a 99,1 kPa (14,37 psia)

| T (ºC) | % en peso de trans-1234ze | % en peso de n-butano |
|---|---|---|
| -18,63 | 100 | 0 |
| -19,32 | 98,85 | 1,15 |
| -20,42 | 97,72 | 2,28 |
| -21,05 | 95,79 | 4,21 |
| -21,30 | 91,63 | 8,37 |
| -21,27 | 88,17 | 11,83 |
| -21,24 | 84,21 | 15,79 |
| -21,17 | 80,93 | 19,07 |
| -21,02 | 75,64 | 24,36 |
| -20,87 | 71,26 | 28,74 |
| -19,33 | 66,43 | 33,57 |

**Ejemplo 3**

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se cargan aproximadamente 27 gramos de isobutano (punto de ebullición normal 12 ºC) al ebullómetro y se añade HFO-1234ze (99 % trans, punto de ebullición normal -19 ºC) en incrementos medidos pequeños, y después de cada adición se mide otra vez la temperatura de ebullición. Los resultados se informan en la Tabla 3. Cada adición del isobutano de ebullición más alta debería haber producido, en ausencia de propiedades azeotrópicas, un aumento en la temperatura de ebullición de la mezcla. Sin embargo, se observa depresión de la temperatura cuando se añade butano a HFO-1234, que indica que se forma un azeótropo de ebullición mínima binario, en cantidades de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de isobutano. El punto de ebullición de la composición cambió aproximadamente 6 ºC o menos durante el intervalo de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de n-butano, presentando propiedades de azeótropo y/o de tipo azeótropo durante este intervalo a la presión indicada.

Tabla 3

HFO-1234/isobutano a 99,1 kPa (14,37 psia)

| T (ºC) | % en peso de trans-1234ze | % en peso de isobutano |
|---|---|---|
| -18,02 | 100,00 | 0,00 |
| -20,63 | 98,56 | 1,44 |
| -22,54 | 93,81 | 6,19 |
| -23,54 | 91,09 | 8,91 |
| -23,88 | 83,85 | 16,15 |
| -23,94 | 80,95 | 19,05 |
| -23,97 | 78,70 | 21,30 |
| -23,99 | 73,45 | 26,55 |
| -23,96 | 72,09 | 27,91 |
| -23,92 | 67,78 | 32,22 |

| T (ºC) | % en peso de trans-1234ze | % en peso de isobutano |
|---|---|---|
| -23,89 | 65,59 | 34,41 |
| -23,85 | 62,14 | 37,86 |
| -23,74 | 58,37 | 41,63 |
| -23,69 | 54,64 | 45,36 |
| -23,66 | 52,85 | 47,15 |

**Ejemplo de referencia 4**

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se cargan aproximadamente 29 gramos de HFO-1234ze (99 % trans, punto de ebullición normal -19 ºC) al ebullómetro y se añade 2-metilbutano (punto de ebullición normal 28 ºC) en incrementos medidos pequeños, y después de cada adición se mide otra vez la temperatura de ebullición. Los resultados se informan en la Tabla 4. Cada adición del 2-metilbutano de ebullición más alta debería haber producido, en ausencia de propiedades azeotrópicas, un aumento en la temperatura de ebullición de la mezcla. Sin embargo, se observa depresión de la temperatura cuando se añade 2-metilbutano a HFO-1234, que indica que se forma un azeótropo de ebullición mínima binario, en cantidades de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 0,5 por ciento en peso de 2-metilbutano. El punto de ebullición de la composición cambió aproximadamente 0,5 ºC o menos durante el intervalo de más de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 1,5 por ciento en peso de 2-metilbutano, presentando propiedades de azeótropo y/o de tipo azeótropo durante este intervalo a la presión indicada.

Tabla 4

HFO-1234/2-metilbutano a 99,1 kPa (14,37 psia)

| T (ºC) | % en peso de trans-1234ze | % en peso de metilbutano |
|---|---|---|
| -18,75 | 100,00 | 0,00 |
| -18,82 | 99,89 | 0,11 |
| -18,80 | 99,68 | 0,32 |
| -18,70 | 99,46 | 0,54 |
| -18,64 | 99,03 | 0,97 |
| -18,62 | 98,61 | 1,39 |

**REIVINDICACIONES**

1. El uso como agente de expansión de una composición que comprende al menos 5 % en peso de una composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en cantidades eficaces de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) y un compuesto seleccionado del grupo que consiste en propano, n-butano e isobutano, en la producción de una espuma termoplástica.

2. El uso según la reivindicación 1, en el que la composición de tipo azeotrópico consiste esencialmente en trans-HFO-1234ze y propano, en el que el trans-HFO-1234ze está presente en una cantidad de más del cero al 75 por ciento en peso.

3. El uso según la reivindicación 1, en el que la composición de tipo azeótropo consiste esencialmente en más del cero al 50 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze y del 50 por ciento en peso a menos del 100 por ciento en peso de propano.

4. El uso según la reivindicación 3, en el que dicha composición de tipo azeótropo consiste esencialmente en de más del cero al 40 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze y del 60 por ciento en peso a menos del 100 por ciento en peso de propano o en el que dicha composición de tipo azeótropo consiste esencialmente en del 5 por ciento en peso al 40 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze y del 60 por ciento en peso al 95 por ciento en peso de propano.

5. El uso según la reivindicación 1, en el que la composición de tipo azeotrópico consiste esencialmente en trans-HFO-1234ze y propano, en el que el trans-HFO-1234ze está presente en una cantidad de más del cero al 25 por ciento en peso.

6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que dicha composición de tipo azeótropo tiene un punto de ebullición de -40 ºC a -43 ºC a una presión de 99,3 kPa (14,4 psia).

7. El uso según la reivindicación 1, en el que dicha composición de tipo azeotrópico consiste esencialmente en del 50 por ciento en peso a menos del 100 por ciento en peso de trans-HFO-1234ze y de más del cero al 50 por ciento en peso de n-butano.

8. El uso según la reivindicación 7, en el que el n-butano está presente en una cantidad de más del cero al 10 por ciento en peso o del 35 al 50 por ciento en peso.

9. El uso según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que dicha composición de tipo azeótropo tiene un punto de ebullición de -19 ºC a -22 ºC a una presión de 99,3 kPa (14,4 psia).

10. El uso según la reivindicación 1, en el que la composición de tipo azeótropo consiste esencialmente en trans-HFO-1234ze e isobutano, en el que el isobutano está presente en una cantidad de más del cero al 50 por ciento en peso.

11. El uso según la reivindicación 10, en el que dicha composición de tipo azeótropo tiene un punto de ebullición de -18 ºC a -24 ºC a una presión de 96,5 kPa (14 psia).

12. El uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el agente de expansión comprende al menos el 15 % en peso de la composición de tipo azeótropo.

13. El uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el agente de expansión comprende al menos el 50 % en peso de la composición de tipo azeótropo.

14. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la composición se usa como agente de expansión en la producción de una espuma termoplástica extruida.

15. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la espuma termoplástica comprende poliestireno, polietileno, polipropileno y poli(tereftalato de etileno).

16. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la espuma termoplástica comprende poliestireno.

17. El uso según cualquier reivindicación precedente, en el que la composición tiene un potencial de calentamiento global (GWP) inferior a 500, preferentemente inferior a 150.

18. Una composición espumable que comprende uno o más componentes capaces de formar espuma termoplástica y una composición de tipo azeótropo según las composiciones en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

19. La composición espumable de la reivindicación 18 que es espumable para formar una espuma termoplástica extruída.

20. La composición espumable de la reivindicación 18 o la reivindicación 19, en la que dicho uno o más componentes capaces de formar espuma están seleccionados del grupo que consiste en espumas de poliestireno, espumas de polietileno, espumas de polietileno de baja densidad, polipropileno y poli(tereftalato de etileno).

21. La composición espumable de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20 que comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes dispersantes, estabilizadores de células, tensioactivos, retardantes de llama y combinaciones de dos o más de éstos.

22. Una espuma termoplástica de células cerradas, formada a partir de la composición espumable de una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21.

23. Una espuma según la reivindicación 22 que es una espuma termoplástica extruída.

24. Una espuma según la reivindicación 22, en la que la espuma termoplástica comprende polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno) o poliestireno.

25. Una espuma según la reivindicación 22, en la que la espuma termoplástica comprende poliestireno.