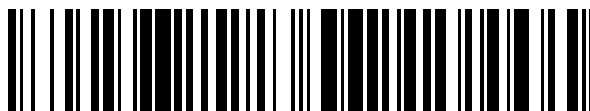


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 933**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

C09K 3/30 (2006.01)

C11D 3/24 (2006.01)

C10M 131/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2010 PCT/US2010/060646**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11084553**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2010 E 10842581 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2513023**

54 Título: **Composiciones y usos de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno**

30 Prioridad:

15.12.2010 US 968506

16.12.2009 US 287033 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2020

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

115 Tabor Road

Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

HULSE, RYAN;

ZYHOWSKI, GARY JOHN;

HOFMAN, BJIORN;

WILLIAMS, DAVE;

KNOPECK, GARY;

RICHARD, ROBERT G.;

BASU, RAJAT y

SINGH, RAJIV RATNA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 761 933 T3

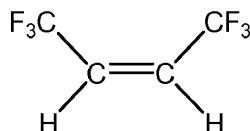
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 y usos de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere a composiciones que contienen el compuesto cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzzm), que tiene la siguiente estructura:

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El documento WO 2008/134061 describe composiciones azeotrópicas o similares a un azeótropo que comprenden cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

- 10 El documento WO 2009/032983 azeotrópicas o similares a un azeótropo que comprenden E-1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno con formiato de metilo, n-pentano, 2-metilbutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, dimetoximetano, ciclopentano o Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

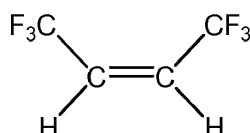
El documento US2007/108403 describe composiciones para uso en sistemas de refrigeración, de aire acondicionado o de bomba de calor, en el que la composición comprende al menos una fluoroolefina.

- 15 El documento WO 2010/062888 describe un sistema de ciclo de absorción que comprende un refrigerante.

Las composiciones de la presente invención son parte de una investigación continua en busca de la siguiente generación de materiales de bajo potencial de calentamiento global. Tales materiales deben tener un impacto medioambiental bajo, según se mide mediante un potencial de calentamiento global ultrabajo y un potencial nulo de agotamiento del ozono.

SUMARIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones que tienen utilidad en numerosas aplicaciones, y en particular, usos para composiciones que contienen el compuesto cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzzm), que tiene la siguiente estructura:



- 25 Las realizaciones de la presente invención comprenden el compuesto Z-HFO-1336mzzm en combinación con HFO-1233zd descrito con detalle aquí más abajo. Preferiblemente, las mezclas que contienen el compuesto Z-HFO-1336mzzm no son azeotrópicas.

- 30 Se debería observar que sería habitual y esperado que un producto designado como Z-HFO-1336mzzm incluya un porcentaje pequeño, por ejemplo alrededor de 0,5% en peso a alrededor de 5% en peso de otros componentes, incluyendo particularmente E-HFO-1336mzzm. Cuando se usa aquí, la expresión “que consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzzm” está destinada a incluir generalmente tales composiciones. Las expresiones “consiste en” y “que consiste en”, como se usan aquí, no incluyen tales otros componentes. Todas las realizaciones de la invención descritas aquí se pueden obtener, si se desea, en una forma sustancialmente pura, de forma que estas realizaciones consisten preferiblemente en solo los componentes reales designados, distintos de impurezas menores (por ejemplo, ppm).

Las composiciones descritas aquí se pueden usar como agentes de soplado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

- 40 Las composiciones de la presente invención incluyen todas ellas el compuesto Z-HFO-1336mzzm. Ciertas realizaciones de la invención particularmente las empleadas como composiciones de agentes de soplado o composiciones espumables, pueden incluir opcionalmente otros ingredientes, algunos de los cuales se describen con detalle más abajo.

Además del compuesto Z-HFO-1336mzzm, se describen aquí composiciones que comprenden, o que consisten esencialmente en, al menos un fluoroalqueno adicional que contiene tres átomos de carbono, y al menos un doble

enlace carbono-carbono. Los compuestos de fluoroalqueno de la presente invención se denominan aquí algunas veces, por conveniencia, como hidrofluoroolefinas o "HFOs" si contienen al menos un hidrógeno.

Los solicitantes han desarrollado varias composiciones que incluyen como componente esencial el compuesto Z-HFO-1336mzzm y HFO-1233zd. En tales composiciones, la cantidad del compuesto Z-HFO-1336mzzm puede variar ampliamente, que incluye en todos los casos el balance de la composición después de que se incluyan todos los otros componentes en la composición.

La cantidad del compuesto Z-HFO-1336mzzm en la composición puede estar de acuerdo con los siguientes intervalos: de alrededor de 1% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 30% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 50% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 75% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 85% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 90% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 95% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 20% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 50% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 20% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 60% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 90% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 90% en peso.

Las composiciones preferidas de la presente invención son medioambientalmente aceptables, y no contribuyen al agotamiento de la capa de ozono estratosférica de la tierra. Los compuestos y composiciones de la presente invención no tienen potencial sustancial de agotamiento del ozono (ODP), preferiblemente tienen un ODP no mayor que alrededor de 0,5, e incluso más preferiblemente tienen un ODP de no mayor que alrededor de 0,25, lo más preferible un ODP de no mayor que alrededor de 0,1; y/o tienen un potencial de calentamiento global (GWP) de no mayor que alrededor de 150, e incluso más preferiblemente, un GWP de no mayor que alrededor de 50.

Como se usa aquí, ODP se define en el "Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002", un informe de la Asociación Meteorológica Mundial. Como se usa aquí, GWP se define con respecto al del dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte de tiempo de 100 años, y se define en la misma referencia que para el ODP mencionado anteriormente.

Las composiciones preferidas de este tipo se describen a continuación en la Tabla 1 (estando todos los porcentajes en por ciento en peso, y entendiéndose que van precedidos por la expresión "alrededor de").

Tabla 1 – Composiciones de mezcla

Compuesto mezclado con Z-HFO-1336mzzm	Intervalo % en peso
HFO-1233zd	30 a 70

USOS DE LAS COMPOSICIONES

Como se describe anteriormente, las composiciones de la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones como sustitutos para los CFCs y para composiciones que contienen HCFCs menos deseables. Por ejemplo, las presentes composiciones son útiles como agentes de soplado. Este uso se explicará con mayor detalle más abajo.

AGENTES DE SOPLADO

De este modo, la presente invención incluye métodos y sistemas que incluyen usar Z-HFO-1336mzzm como agente de soplado, opcionalmente con uno o más compuestos adicionales opcionales que incluyen, pero no se limitan a, otros compuestos que también actúan como agentes de soplado (denominados aquí en lo sucesivo por conveniencia, pero de ningún modo como limitación, como coagentes de soplado), tensioactivos, polioles, catalizadores, retardantes de la llama, modificadores de polímeros, colorantes, tintes, potenciadores de la solubilidad, modificadores de la reología, agentes plastificantes, cargas, agentes nucleantes, agentes reductores de la viscosidad, modificadores de la presión de vapor, estabilizantes, y similares. Las mezclas preferidas para agentes de soplado usados para espumas, especialmente espumas de pulverización y espumas de paneles, incluyen mezclas de Z-HFO-1336mzzm con 1233zd.

Para este uso, la cantidad del compuesto Z-HFO-1336mzzm en la composición de la invención puede estar de acuerdo con los siguientes intervalos: de alrededor de 1% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 30% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 50% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 75% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 85% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 90% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 95% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 20% en

peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 50% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 20% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 60% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 90% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 90% en peso. En la Tabla 1 se muestra otro intervalo de cantidades, y esa cantidad es igualmente aplicable para este uso de la composición de la invención.

En ciertas realizaciones preferidas, también se pueden incorporar agentes dispersantes, estabilizantes de las celdas, tensioactivos, y otros aditivos, en las composiciones de agente de soplado de la presente invención. Ciertos tensioactivos se añaden opcionalmente, pero preferiblemente, para que sirvan de estabilizantes de las celdas. Algunos materiales representativos se venden con los nombres DC-193, B-8404, y L-5340, que generalmente son copolímeros de bloques de polisiloxano polioxilalqueno, tales como los descritos en las patentes U.S. n^{os} 2.834.748, 2.917.480, y 2.846.458. Otros aditivos opcionales para la mezcla de agentes de soplado pueden incluir retardantes de la llama, tal como fosfato de tri(2-cloroetilo), fosfato de tri(2-cloropropilo), fosfato de tri(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri(1,3-dicloropropilo), fosfato diamónico, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, policloruro de vinilo, y similares. Con respecto a los agentes nucleantes, todos los compuestos y materiales conocidos que tienen funcionalidad nucleante están disponibles para uso en la presente invención, incluyendo particularmente talco.

Por supuesto, en las presentes composiciones también se pueden incluir otros compuestos y/o componentes que modulan una propiedad particular de las composiciones (por ejemplo, tal como el coste), y la presencia de tales compuestos y componentes está dentro del alcance amplio de la invención.

El coagente de soplado según la presente invención puede comprender un agente de soplado físico, un agente de soplado químico (que en ciertas realizaciones comprende preferiblemente agua), o un agente de soplado que tiene una combinación de propiedades de agente de soplado físico y agente de soplado químico.

Aunque se contempla que se puede usar según la presente invención un amplio intervalo de coagentes de soplado, en ciertas realizaciones se prefiere que las composiciones de agente de soplado de la presente invención incluyan como coagentes de soplado uno o más HFCs, más preferiblemente uno o más HFCs de C1-C4, y/o uno o más hidrocarburos, más preferiblemente hidrocarburos de C4-C6. Por ejemplo, con respecto a los HFCs, las presentes composiciones de agente de soplado pueden incluir uno o más de difluorometano (HFC-32), fluoroetano (HFC-161), difluoroetano (HFC-152), trifluoroetano (HFC-143), tetrafluoroetano (HFC-134), pentafluoroetano (HFC-125), pentafluoropropano (HFC-245), hexafluoropropano (HFC-236), heptafluoropropano (HFC-227ea), pentafluorobutano (HFC-365mfc), hexafluorobutano (HFC-356), y todos los isómeros de tales HFCs.

Con respecto a los hidrocarburos, las presentes composiciones de agente de soplado pueden incluir en ciertas realizaciones preferidas, por ejemplo, isopentano, pentano normal y/o ciclopentano para espumas termoendurecidas, y butano o isobutano para espumas termoplásticas. Por supuesto, se pueden incluir otros materiales, tales como agua, CO₂, CFCs (tales como triclorofluorometano (CFC-11) y diclorodifluorometano (CFC-12)), hidroclorocarbonos (HCCs, tales como dicloroetileno (preferiblemente trans-1,2-dicloroetileno), cloruro de etilo y cloropropano), HCFCs, alcoholes de C1-C5 (tales como, por ejemplo, etanol y/o propanol y/o butanol), aldehídos de C1-C4, cetonas de C1-C4, éteres de C1-C4 (incluyendo éteres (tales como éter dimetilico y éter dietílico), diéteres (tales como dimetoximetano y dietoximetano)), y formiato de metilo, incluyendo combinaciones de cualesquiera de estos, aunque se contempla que en muchas realizaciones tales componentes no son preferidos debido al impacto medioambiental negativo.

En ciertas realizaciones, uno o más de los siguientes isómeros de HFC son preferidos para uso como coagentes de soplado en las composiciones de la presente invención:

1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125)

1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134)

1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)

1,1-difluoroetano (HFC-152a)

1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea)

1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa)

1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y

1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc).

La cantidad relativa de cualquiera de los coagentes de soplado adicionales señalados anteriormente, así como cualesquiera componentes adicionales que se puedan incluir en las presentes composiciones, puede variar

ampliamente dentro del amplio alcance general de la presente invención según la aplicación particular para la composición, y se considera que todas las citadas cantidades relativas están dentro del alcance de la misma.

En ciertas realizaciones, se prefiere que la composición de agente de soplado de la presente invención comprenda al menos un coagente de soplado y una cantidad de Z-HFO-1336mzzm suficiente para producir una composición de agente de soplado que globalmente no sea inflamable.

Las composiciones de agente de soplado de la presente invención pueden incluir el compuesto Z-HFO-1336mzzm en cantidades que oscilan ampliamente. Sin embargo, generalmente se prefiere que, para composiciones preferidas para uso como agentes de soplado de acuerdo con la presente invención, Z-HFO-1336mzzm esté presente en una cantidad que sea al menos alrededor de 1% en peso, más preferiblemente al menos alrededor de 5% en peso, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 15% en peso, de la composición.

En ciertas realizaciones preferidas, el agente de soplado comprende al menos alrededor de 50% en peso del presente compuesto o compuestos de agente de soplado, y en ciertas realizaciones, el agente de soplado consiste esencialmente en Z-HFO-1336mzzm. A este respecto, se observa que el uso de uno o más coagentes de soplado es consistente con las características nuevas y básicas de la presente invención. Por ejemplo, en un gran número de realizaciones se contempla que el agua se usará como un coagente de soplado o en combinación con otros coagentes de soplado (tales como, por ejemplo, pentano, particularmente ciclopentano).

En ciertas realizaciones preferidas, la composición de agente de soplado comprende de alrededor de 30% a alrededor de 95% en peso de Z-HFO-1336mzzm, y de alrededor de 5% a alrededor de 90% en peso, más preferiblemente de alrededor de 5% a alrededor de 65% en peso de coagente de soplado.

En realizaciones preferidas en las que el coagente de soplado comprende H₂O, la composición comprende H₂O en una cantidad de alrededor de 5% en peso a alrededor de 50% en peso de la composición de agente de soplado total, más preferiblemente de alrededor de 10% en peso a alrededor de 40% en peso, e incluso más preferiblemente de alrededor de 10% a alrededor de 20% en peso del agente de soplado total.

En realizaciones preferidas en las que el coagente de soplado comprende CO₂, la composición comprende CO₂ en una cantidad de 5% en peso a alrededor de 60% en peso de la composición de agente de soplado total, más preferiblemente de alrededor de 20% en peso a alrededor de 50% en peso, e incluso más preferiblemente de alrededor de 40% a alrededor de 50% en peso del agente de soplado total.

En realizaciones preferidas en las que el coagente de soplado comprende alcoholes (preferiblemente alcoholes de C₂, C₃ y/o C₄), la composición comprende alcohol en una cantidad de alrededor de 5% en peso a alrededor de 40% en peso de la composición de agente de soplado total, más preferiblemente de alrededor de 10% en peso a alrededor de 40% en peso, e incluso más preferiblemente de alrededor de 15% a alrededor de 25% en peso del agente de soplado total.

Para composiciones que incluyen coagentes de soplado de HFC, el coagente de soplado de HFC (preferiblemente HFC de C₂, C₃, C₄ y/o C₅), e incluso más preferiblemente difluorometano (HFC-152a) (siendo HFC-152a particularmente preferido para termoplásticos extruidos) y/o pentafluoropropano (HFC-245)), está presente preferiblemente en la composición en cantidades de alrededor de 5% en peso a alrededor de 80% en peso de la composición de agente de soplado total, más preferiblemente de alrededor de 10% en peso a alrededor de 75% en peso, e incluso más preferiblemente de alrededor de 25% a alrededor de 75% en peso del agente de soplado total. Además, en tales realizaciones, el HFC es preferiblemente HFC de C₂-C₄, e incluso más preferiblemente HFC de C₃, siendo HFC de C₃ pentafluorado, tal como HFC-245fa, muy preferido en ciertas realizaciones.

Para composiciones que incluyen coagentes de soplado de HC, el coagente de soplado de HC (preferiblemente HC de C₃, C₄ y/o C₅) está presente preferiblemente en la composición en cantidades de alrededor de 5% en peso a alrededor de 80% en peso de la composición de agente de soplado total, e incluso más preferiblemente de alrededor de 20% en peso a alrededor de 60% en peso del agente de soplado total.

EJEMPLO DE REFERENCIA DE AGENTE DE SOPLADO

Este ejemplo demuestra el comportamiento de Z-HFO-1336mzzm usado en combinación con coagentes de soplado hidrocarbonados, y en particular la utilidad de composiciones que comprenden, o consisten esencialmente en, Z-HFO-1336mzzm y coagentes de soplado de ciclopentano en espumas de aislamiento de poliuretano rígidas.

Se proporciona una formulación de espuma de poliuretano de tipo aparato refrigerador genérica (mezcla que forma espuma). La mezcla poliólica consiste en poliol o polioles comerciales, catalizador o catalizadores, tensioactivo o tensioactivos, y agua. Para el procedimiento de formación de espuma se usa equipo de procesamiento de poliuretano comercial estándar. Se forma una combinación de agentes de soplado que comprende, o consiste esencialmente en, Z-HFO-1336mzzm en una concentración de aproximadamente 50 por ciento en moles, y ciclopentano en una concentración de aproximadamente 50 por ciento en moles del agente de soplado físico total. Los agentes de soplado físicos se pueden añadir individualmente a la mezcla poliólica, o se pueden mezclar previamente antes de la introducción en la mezcla poliólica.

Este ejemplo ilustra que las propiedades de conductividad térmica de todas las espumas resultantes son adecuadas para uso comercial de estas combinaciones de agentes de soplado.

COMPOSICIONES ESPUMABLES

También se describen aquí composiciones espumables. Como es conocido por los expertos en la técnica, las composiciones espumables incluyen generalmente uno o más componentes capaces de formar espuma. Como se usa aquí, la expresión "agente formador de espuma" se usa para referirse a un componente, o una combinación de componentes, que son capaces de formar una estructura de espuma, preferiblemente una estructura de espuma generalmente celular. Las composiciones espumables descritas aquí incluyen tal componente o componentes y un compuesto de agente de soplado, preferiblemente Z-HFO-1336mzzm.

Para este uso, la cantidad del compuesto Z-HFO-1336mzzm en la composición puede estar de acuerdo con los siguientes intervalos: de alrededor de 1% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 30% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 50% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 75% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 85% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 90% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 95% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 20% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 50% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 20% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 60% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 90% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 90% en peso. En la Tabla 1 se muestran otros intervalos de cantidades, y esas cantidades son igualmente aplicables para este uso de la composición.

El uno o más componentes capaces de formar espuma pueden comprender una composición termoendurecible capaz de formar espuma y/o composiciones espumables. Los ejemplos de composiciones termoendurecibles incluyen composiciones de espuma de poliuretano y de poliisocianurato, y también composiciones de espuma fenólicas. Esta reacción y el procedimiento de espumación se pueden potenciar a través del uso de diversos aditivos, tales como catalizadores y materiales tensioactivos, que sirven para controlar y ajustar el tamaño de la celda y estabilizar la estructura de la espuma durante la formación. Además, se contempla que en la composición espumable se podría incorporar uno cualquiera o más de los componentes adicionales descritos anteriormente con respecto a las composiciones de agente de soplado descritas aquí. En tales realizaciones de espumas termoendurecibles, una o más de las composiciones se incluyen como o son parte del agente de soplado en una composición espumable, o como una parte de una composición espumable de dos o más partes, que incluye preferiblemente uno o más de los componentes capaces de reaccionar y/o espumar en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura celular.

El uno o más componentes capaces de la espumación pueden comprender materiales termoplásticos, particularmente polímeros y/o resinas termoplásticas. Los ejemplos de componentes de espuma termoplástica incluyen poliolefinas, tales como, por ejemplo, compuestos monovinilaromáticos de la fórmula Ar-CHCH_2 , en la que Ar es un radical hidrocarbonado aromático de la serie bencénica, tal como poliestireno (PS). Otros ejemplos de resinas poliolefínicas adecuadas de acuerdo con la invención incluyen las diversas resinas etilénicas, incluyendo los homopolímeros de etileno tales como polietileno, y copolímeros de etileno, polipropileno (PP) y politereftalato de etileno (PET). La composición espumable termoplástica puede ser una composición extruible.

Se contempla que todos los métodos y sistemas actualmente conocidos y disponibles para formar espuma son fácilmente adaptables para uso en relación con las composiciones descritas aquí. Por ejemplo, los métodos descritos aquí generalmente requieren incorporar un agente de soplado de acuerdo con la presente invención en una composición espumable o formadora de espuma, y después espumar la composición, preferiblemente mediante una etapa o serie de etapas que incluye provocar la expansión volumétrica del agente de soplado de acuerdo con la presente invención.

En general, se contempla que los sistemas y dispositivos actualmente usados para incorporación de agente de soplado y para espumación sean fácilmente adaptables para uso de acuerdo con la presente invención. De hecho, se cree que una ventaja de la presente invención es la provisión de un agente de soplado mejorado que generalmente es compatible con métodos y sistemas de espumación existentes.

De este modo, los expertos en la técnica apreciarán que la presente invención comprende métodos y sistemas para formar todos los tipos de espumas, incluyendo espumas termoendurecibles, espumas termoplásticas y espumas formadas in situ. De este modo, un aspecto de la presente invención es el uso de los presentes agentes de soplado junto con equipo de espumación convencional, tal como equipo de espumación de poliuretano, en condiciones de procesamiento convencionales. Por lo tanto, los métodos presentes incluyen operaciones de tipo premezcla de polioles, operaciones de tipo mezclado, adición de agente de soplado de tercera corriente, y adición de agente de soplado en la cabeza de la espuma.

Con respecto a las espumas termoplásticas, los métodos preferidos comprenden generalmente introducir un agente de soplado de acuerdo con la presente invención en un material termoplástico, preferiblemente polímero termoplástico tal como poliolefina, y someter después el material termoplástico a condiciones eficaces para provocar la espumación. Por ejemplo, la etapa de introducir el agente de soplado en el material termoplástico puede comprender introducir el agente de soplado en una extrusora de tornillo que contiene el termoplástico, y la etapa de provocar la espumación puede comprender reducir la presión sobre el material termoplástico y provocar de ese modo la expansión del agente de soplado y contribuir a la espumación del material.

Los expertos en la técnica apreciarán, especialmente a la vista de la descripción contenida aquí, que el orden y la manera en la que se forma y/o añade el agente de soplado de la presente invención a la composición espumable no afecta generalmente a la operatividad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de espumas extruibles, es posible que los diversos componentes del agente de soplado, e incluso los componentes de la composición espumable, no se mezclen previamente a la introducción en el equipo de extrusión, o incluso que los componentes no se añadan en la misma localización en el equipo de extrusión. Además, el agente de soplado se puede introducir directamente o como parte de una premezcla, que entonces se añade posteriormente a otras partes de la composición espumable.

De este modo, en ciertas realizaciones, puede ser deseable introducir uno o más componentes del agente de soplado en una primera localización en la extrusora, que está aguas arriba del lugar de adición del uno o más componentes adicionales del agente de soplado, con la esperanza de que los componentes se unirán en la extrusora y/u operarán más eficazmente de esta manera. No obstante, en ciertas realizaciones, dos o más componentes del agente de soplado se combinan previamente y se introducen juntos en la composición espumable, ya sea directamente o como parte de premezcla, que entonces se añade adicionalmente a otras partes de la composición espumable.

ESPUMAS

Una realización de la presente invención se refiere a métodos para espumar espumas, especialmente espumas de paneles y espumas de pulverizadores, y preferiblemente tales espumas están hechas de poliuretano y poliisocianurato. Los métodos comprenden generalmente proporcionar una composición de agente de soplado de la presente invención, añadir (directa o indirectamente) la composición de agente de soplado a una composición espumable, y hacer reaccionar la composición espumable en las condiciones eficaces para formar una espuma o estructura celular, como es bien conocido en la técnica. Cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y., se puede usar o adaptar para uso según las realizaciones de espuma de la presente invención.

Para este uso, la cantidad del compuesto Z-HFO-1336mzzm en la composición puede estar de acuerdo con los siguientes intervalos: de alrededor de 1% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 30% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 50% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 75% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 85% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 90% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 95% en peso a alrededor de 99% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 20% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 1% en peso a alrededor de 50% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 20% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 40% en peso; de alrededor de 5% en peso a alrededor de 60% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 10% en peso a alrededor de 90% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 80% en peso; de alrededor de 20% en peso a alrededor de 90% en peso. En la Tabla 1 se muestran otros intervalos de cantidades, y esas cantidades son igualmente aplicables para este uso.

En general, tales métodos preferidos comprenden preparar espumas de poliuretano o de poliisocianurato combinando un isocianato, un poliol o mezcla de polioles, un agente de soplado o mezcla de agentes de soplado que comprende una o más de las presentes composiciones, y otros materiales tales como catalizadores, tensioactivos, y opcionalmente, retardantes de la llama, colorantes, u otros aditivos.

En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para las espumas de poliuretano o de poliisocianurato en formulaciones mezcladas previamente. Lo más típico, la formulación de espuma se mezcla previamente en dos componentes. El isocianato y opcionalmente ciertos tensioactivos y agentes de soplado comprenden el primer componente, denominado habitualmente como el componente "A". El poliol o mezcla de polioles, el tensioactivo, los catalizadores, los agentes de soplado, el retardante de la llama, y otros componentes reactivos con isocianato comprenden el segundo componente, denominado habitualmente como el componente "B". En consecuencia, las espumas de poliuretano o de poliisocianurato se preparan fácilmente juntando los componentes del lado A y B mediante mezclamiento manual para pequeñas preparaciones y, preferiblemente, técnicas de mezclamiento a máquina para formar bloques, losas, laminados, paneles para verter en el sitio, y otros artículos, espumas aplicadas mediante pulverización, espumas, y similares. Opcionalmente, se pueden añadir otros ingredientes, tales como retardantes de la llama, colorantes, agentes de soplado auxiliares, e incluso otros polioles,

como una o más corrientes adicionales a la cabeza de la mezcla o al sitio de reacción. Sin embargo, lo más preferible, todos se incorporan en un componente B como se describe anteriormente.

Los presentes métodos y sistemas también incluyen formar una espuma de un componente, preferiblemente espuma de poliuretano, que contiene un agente de soplado según la presente invención. En ciertas realizaciones preferibles, una porción del agente de soplado está contenida en el agente formador de espuma, preferiblemente está disuelta en un agente formador de espuma que es líquido a la presión en el recipiente, una segunda porción del agente de soplado está presente como una fase gaseosa separada. En tales sistemas, el agente de soplado contenido/disuelto se comporta, en gran parte, provocando la expansión de la espuma, y la fase gaseosa separada opera para dar fuerza propulsora al agente formador de espuma.

Tales sistemas de un componente se envasan típica y preferiblemente en un recipiente, tal como un bote de tipo aerosol, y el agente de soplado de la presente invención proporciona así preferiblemente la expansión de la espuma y/o la energía para transportar la espuma/material espumable desde el envase, y preferiblemente ambos. En ciertas realizaciones, tales sistemas y métodos comprenden cargar el envase con un sistema totalmente formulado (preferiblemente sistema de isocianato/poliol) e incorporar un agente de soplado gaseoso de acuerdo con la presente invención en el envase, preferiblemente un bote de tipo aerosol.

También se contempla que en ciertas realizaciones puede ser deseable utilizar las presentes composiciones cuando están en el estado supercrítico o casi supercrítico como agente de soplado.

La presente invención también se refiere a todas las espumas, incluyendo, pero sin limitarse a, espuma de celda cerrada, espuma de celda abierta, espumas de pulverización, espumas de paneles, espumas rígidas, espumas flexibles, piel integral, y similares, preparadas a partir de una formulación de espuma polimérica que contiene un agente de soplado que comprende, o consiste esencialmente en, Z-HFO-1336mzzm, ya sea solo o en combinación con uno o más compuestos adicionales.

Los solicitantes han encontrado que una ventaja de las espumas, y particularmente las espumas termoendurecidas tales como espumas de poliuretano, de acuerdo con la presente invención es la capacidad para lograr, preferiblemente en relación con realizaciones de espuma termoendurecida, un comportamiento térmico excepcional, tal como se puede medir mediante el factor K o lambda, particular y preferiblemente en condiciones de baja temperatura, como se muestra en la Figura 1. Aunque se contempla que las presentes espumas, particularmente espumas termoendurecidas de la presente invención, se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones, en ciertas realizaciones preferidas la presente invención comprende espumas de aparatos de acuerdo con la presente invención, incluyendo espumas de refrigeradores, espumas de congeladores, espumas de refrigeradores/congeladores, espumas de paneles, y otras aplicaciones de fabricación en frío o criogénicas.

Las espumas de acuerdo con la presente invención, en ciertas realizaciones preferidas, proporcionan uno o más rasgos, características y/o propiedades excepcionales, incluyendo: eficiencia de aislamiento térmico (particularmente para las espumas termoendurecidas), estabilidad dimensional, resistencia compresiva, propiedades de envejecimiento del aislamiento térmico, todo ello además del bajo potencial de agotamiento del ozono y bajo potencial de calentamiento global asociados con muchos de los agentes de soplado preferidos de la presente invención. En ciertas realizaciones muy preferidas, la presente invención proporciona una espuma termoendurecida, incluyendo tal espuma formada en artículos de espuma, que exhibe una conductividad térmica mejorada con respecto a las espumas obtenidas usando el mismo agente de soplado (o un agente de soplado usado normalmente HFC-245fa) en la misma cantidad pero sin el compuesto Z-HFO-1336mzzm.

En otras realizaciones preferidas, las presentes espumas exhiben propiedades mecánicas mejoradas con respecto a las espumas producidas con agentes de soplado fuera del alcance de la presente invención. Por ejemplo, ciertas realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan espumas y artículos de espuma que tienen una resistencia compresiva que es superior a, y preferiblemente al menos alrededor de 10 por ciento relativo, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 15 por ciento relativo mayor que una espuma producida en condiciones sustancialmente idénticas utilizando un agente de soplado que consiste en ciclopentano.

Además, en ciertas realizaciones se prefiere que las espumas producidas de acuerdo con la presente invención tengan resistencias compresivas que son, en una base comercial, comparables a la resistencia compresiva producida al obtener una espuma en sustancialmente las mismas condiciones excepto en las que el agente de soplado consiste en HFC-245fa. En ciertas realizaciones preferidas, las espumas de la presente invención exhiben una resistencia compresiva de al menos alrededor de 12,5% de fluencia (en las direcciones paralela y perpendicular), e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 13% de fluencia en cada una de dichas direcciones.

EJEMPLOS DE ESPUMA DE PULVERIZACIÓN

La espuma preparada con Z-HFO-1336mzzm, 1233zd(E), mezcla de 30/70% en moles de 1233zd(E)/1336mzzm y mezcla de 70/30% en moles de 1233zd(E)/1336mzzm tuvo una densidad equivalente. Los datos de conductividad térmica de estas espumas no demuestran la relación lineal anticipada. De hecho, la espuma preparada con 70/30%

en moles de 1233zd(E)/1336mzzm y 30/70% en moles de 1233zd(E)/1336mzzm tuvo factores k mejorados y un envejecimiento superior a los obtenidos con 1233zd(E). Esto es un resultado no anticipado.

5 Las espumas de pulverización con Z-HFO-1336mzzm, 1233zd(E), mezcla de 30/70% en moles de 1233zd(E)/1336mzzm y mezcla de 70/30% en moles de 1233zd(E)/1336mzzm como agente de soplado se prepararon como sigue. La composición de mezcla madre de polioliol se muestra en la Tabla 5, mientras que las formulaciones de espuma de pulverización genéricas con las cantidades correspondientes de agentes de soplado se dan en la Tabla 6. Las espumas se prepararon con un tiempo de vertido de 3 segundos y un tiempo de mezclado de 8 segundos. Las temperaturas de las materias primas fueron 50°F polioliol/70°F MDI.

Tabla 5 – Composición de mezcla madre de polioliol

Componente	Números de los lotes	Php
Jeffol R-470 x	VC03019501	50,00
Terate 4020	MY4020-18	43,75
Dietilenglicol	B11+024	6,25
DABCO DC-193	0001580875	1,25
Dabco DMEA	258009	2,00
Antiblaze AB80	122	12,50
Agua		1,25
Total		117,00

10

Tabla 6 – Formulaciones de espuma de pulverización

	1233zd(E)	1233zd(E)/1336mzzm 70/30 % en moles	1233zd(E)/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
% en moles de 1336mzzm	0	30	70	100
% en moles de 1233zd(E)	100	70	30	0
Moles de 1336mzzm	0	0,061	0,143	0,204
Moles de 1233zd(E)	0,204	0,143	0,061	0
Mezcla de polioliol				
Mezcla madre	117,0	117,0	117,0	117,0
1336mzzm	0	10,0	23,5	33,5
1233zd(E)	26,5	18,6	7,9	0
Total	143,5	145,6	148,4	150,5
Isocianato				
Lupranate M20	137,38	137,38	137,38	137,38
Índice de NCO	110	110	110	110

Reactividad

15 La relación entre el tiempo de crema, tiempo de gel, y tiempo libre de pegajosidad se anticipa. Son equivalentes para todas las espumas preparadas.

Tabla 7 – Reactividad de las espumas

	1233zd(E)	1233zd(E)/1336mzzm 70/30 % en moles	1233zd(E)/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Reactividad, segundos				
Tiempo de crema	15	15	12	12
Tiempo de gel	35	34	33	38
Tiempo libre de pegajosidad	45	45	44	48

Calidad de la espuma/tamaño de la celda/contenido de la celda abierta

- 5 Las espumas preparadas se mezclaron bien y fueron equivalentes en calidad. La densidad del bloque de las espumas producidas es similar ya que como lo es la relación de densidad del bloque a densidad del núcleo. La densidad del bloque es la densidad de la espuma cuadrada antes del corte de la muestra. La densidad del bloque es la densidad de la muestra del factor k tomada desde la mitad de la muestra. Esto se anticipa, puesto que las espumas se prepararon con moles equivalentes de agentes de soplado.

Tabla 8 – Calidad de la espuma: densidad/tamaño de la celda/contenido de la celda abierta

	1233zd(E)	1233zd(E)/1336mzzm 70/30 % en moles	1233zd(E)/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Densidad, lb/ft ³				
Densidad de la espuma - bloque*	1,8	1,78	1,81	1,79
Densidad de la espuma – núcleo*	1,83	1,71	1,77	1,82
Relación bloque/núcleo		1,04		
Densidad	0,98		1,02	0,98
Contenido de celda abierta, %				
Densidad, lb/ft ³				
Tamaño medio de la celda, mm				
Tamaño medio de la celda	0,2	0,2	0,2	0,2

Resistencia compresiva

No hay ninguna relación lineal entre la concentración de agente de soplado y la fuerza compresiva perpendicular y paralela. Sin embargo, la varianza de la relación lineal se considera mínima.

Tabla 9 – Resistencia compresiva de la espuma

	1233zd(E)	1233zd(E)/1336mzzm 70/30 % en moles	1233zd(E)/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Fuerza compresiva, psi				
Perpendicular	13,163	12,869	12,132	12,38
Paralela	25,678	22,870	23,392	26,95
Relación, Perpendicular/Paralela	0,51	0,56	0,52	0,46

Estabilidad dimensional

La adición de Z-HFO-1336mzzm a la espuma de 1233zd(E) impacta negativamente en la estabilidad dimensional de la espuma en entornos tanto fríos como húmedos calientes. Aumenta la contracción en el entorno frío. En el entorno húmedo caliente, las espumas preparadas a partir de las mezclas se hinchan más que las espumas preparadas a partir de cualquiera de los compuestos puros.

5

Tabla 10 – Estabilidad dimensional de la espuma

	1233zd(E)	1233zd(E)/1336mzzm 70/30 % en moles	1233zd(E)/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Estabilidad dimensional, % de vol. cambiado				
Frío, -29°C				
1 Día	0,097	-0,115	0,067	-0,001
7 Días	-0,164	-0,450	-0,514	0,608
14 Días	-0,134	-0,347	-0,133	-0,108
Calor/Húmedo, 70°C/95%R.H.				
1 Día	5,950	4,804	7,458	5,326
7 Días	15,724	20,898	31,006	17,720
14 Días	23,598	30,314	45,523	28,501

Conductividad térmica

La conductividad térmica de las espumas preparadas con estas mezclas mejoró significativamente con respecto a aquellas obtenidas con 1233zd(E). No solamente mejoraron, sino que la mejora es no lineal con relación a la cantidad de Z-HFO-1336mzzm añadida a la mezcla de agentes de soplado. Es particularmente interesante que la mejora a las temperaturas medias bajas es significativa, y no depende de la concentración de 1233zd(E). Además, es notable que la espuma preparada a partir de las mezclas envejece de forma más lenta que las espumas de 1233zd(E) y Z-HFO-1336mzzm.

10

Tabla 11 – Conductividad térmica de la espuma

	1233zd(E)	1233zd(E)/1336mzzm 70/30 % en moles	1233zd(E)/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Inicial				
40 °F	0,1357	0,1328	0,1320	0,1356
75 °F	0,1540	0,1485	0,1459	0,1432
110 °F	0,1744	0,1667	0,1643	0,1612
8 Días				
40 °F	0,1415	0,1360	0,1367	0,1397
75 °F	0,1595	0,1527	0,1506	0,1472
110 °F	0,1798	0,1719	0,1711	0,1672
14 Días				
40 °F	0,1431	0,1371	0,1380	0,1421
75 °F	0,1626	0,1558	0,1505	0,1479
110 °F	0,1838	0,1772	0,1697	0,1667

15

Las espumas preparadas con Z-HFO-1336mzzm, 245fa, mezcla de 30/70% en moles de 245fa/Z-HFO-1336mzzm, y mezcla de 70/30% en moles de 245fa/Z-HFO-1336mzzm tuvieron densidad equivalente. Los datos de estabilidad dimensional y conductividad térmica de estas espumas no demuestran la relación lineal anticipada. De hecho, la espuma preparada con una mezcla de 70/30% en moles de 245fa/Z-HFO-1336mzzm tuvo factores k mejorados y un envejecimiento superior a aquellas obtenidas con 245fa. Esto es un resultado inesperado.

Se prepararon espumas de referencia con Z-HFO-1336mzzm, 245fa, mezcla de 30/70% en moles de 245fa/Z-HFO-1336mzzm y mezcla de 70/30% en moles de 245fa/Z-HFO-1336mzzm como los agentes de soplado. La composición de mezcla madre de polioli se muestra anteriormente en la Tabla 5, mientras que las formulaciones de espuma de pulverización genéricas, con cantidades correspondientes de agentes de soplado, se dan más abajo en la Tabla 12. Las espumas se prepararon con un tiempo de vertido de 3 segundos y un tiempo de mezclamiento de 8 segundos. Las temperaturas de las materias primas fueron 50°F polioli/70°F MDI.

Tabla 12 – Composición de mezcla madre de polioli

Componente	Lot Numbers	php
Jeffol R-470 x	VC03019501	50,00
Terate 4020	MY4020-18	43,75
Dietilenglicol	B11+024	6,25
DABCO DC-193	0001580875	1,25
Dabco DMEA	258009	2,00
Antiblaze AB80	122	12,50
Agua		1,25
Total		117,00

Tabla 13 – Formulaciones de espuma de pulverización genéricas

	245fa	245fa/1336mzzm 70/30 % en moles	245fa/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
% en moles de 1336mzzm	0	30	70	100
% en moles de 245fa	100	70	30	0
Moles de 1336mzzm	0	0,061	0,143	0,204
Moles de 245fa	0,204	0,143	0,061	0
Mezcla de polioles				
Mezcla madre	117,0	117,0	117,0	117,0
1336mzzm	0	10,0	23,5	33,5
245fa	27,3	19,2	8,2	0
Total	144,3	146,2	148,7	150,5
Isocianato				
Lupranate M20	137,38	137,38	137,38	137,38
Índice de NCO	10	110	110	110

Propiedades físicas

Reactividad

- 5 La relación entre el tiempo de crema, tiempo de gel y el tiempo libre de pegajosidad se anticipa. Se anticiparía que la adición de una sustancia de mayor punto de ebullición, tal como Z-HFO-1336mzzm, extendería el tiempo de crema y de gel del sistema de espuma.

Tabla 14 – Reactividad de la espuma

	245fa	245fa/1336mzzm 70/30 % en moles	245fa/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Reactividad, segundos				
Tiempo de crema	Inmediato	10	12	12
Tiempo de gel	29	35	42	38
Tiempo libre de pegajosidad	43	48	52	48

Calidad de la espuma/tamaño de celda/contenido de celda abierta

- 10 Las espumas preparadas se mezclaron bien y eran de calidad equivalente. La densidad del bloque de las espumas producidas es similar, como lo es la relación de densidad del bloque a densidad del núcleo. Esto se anticipa puesto que las espumas se prepararon con moles equivalentes de agentes de soplado.

Tabla 15 – Calidad de la espuma: Densidad/tamaño de celda/contenido de celda abierta

	245fa	245fa/1336mzzm 70/30 % en moles	245fa/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Densidad, lb/ft ³				
Densidad de la espuma - bloque	1,78	1,79	1,79	1,79
Densidad de la espuma - núcleo	1,75	1,94	1,86	1,82
Relación bloque/núcleo		0,92		
Densidad	1,02		0,96	0,98
Contenido de celda abierta, %				
Densidad, lb/ft ³				
Tamaño medio de la celda, mm				
Tamaño medio de la celda	0,2	0,2	0,2	0,2

Fuerza compresiva

- 15 Esta es una relación casi lineal en las relaciones de fuerza compresiva perpendicular a paralela. La relación disminuye con la reducción en el uso de 245fa.

Tabla 16 – Fuerza compresiva de la espuma

	245fa	245fa/1336mzzm 70/30 % en moles	245fa/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Fuerza compresiva, psi				
Perpendicular	13,24	12,32	12,48	12,38
Paralela	20,66	24,78	29,25	26,95
Relación,	0,64	0,50	0,43	0,46

	245fa	245fa/1336mzzm 70/30 % en moles	245fa/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
--	-------	------------------------------------	------------------------------------	----------

Perpendicular/Paralela

Estabilidad dimensional

La adición de Z-HFO-1336mzzm a la espuma de 245fa mejora la estabilidad dimensional de la espuma en entornos tanto frío como húmedo caliente. Esto es muy evidente en el entorno húmedo caliente. De hecho, las mezclas se comportan mejor que cualquiera de los compuestos puros. Esto es un resultado inesperado.

5 Tabla 17 – Estabilidad dimensional de la espuma

	245fa	245fa/1336mzzm 70/30 % en moles	245fa/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Estabilidad dimensional, % de vol. cambiado				
Frío, -29°C				
1 Día	-0,066	-0,245	-0,236	-0,001
7 Días	1,090	-0,111	0,010	0,608
14 Días	0,033	-0,229	-0,161	-0,108
Calor/Húmedo, 70°C/95%R.H.				
1 Día	7,388	3,657	4,899	5,326
7 Días	21,617	14,060	16,385	17,720
14 Días	30,616	22,013	26,563	28,501

Conductividad térmica

10 Inicialmente, la espuma producida con Z-HFO-1336mzzm y con la mezcla de 70/30% en moles de Z-HFO-1336mzzm/245fa muestra la forma de curva de “palo de hockey” encontrada tradicionalmente con agentes de soplado de alto punto de ebullición. Esto se atribuye a la condensación del agente de soplado en la matriz de la espuma a temperaturas por debajo del punto de ebullición del agente de soplado. No se anticipa que la mezcla de 30/70% en moles de Z-HFO-1336mzzm/245fa no muestra la misma forma de curva, puesto que esta no es una composición azeotrópica. Además, la conductividad térmica de las espumas preparadas con esta mezcla es equivalente o está ligeramente mejorada con respecto a aquellas obtenidas con 245fa. La espuma preparada a partir de la mezcla de 70/30% en moles de 245fa/Z-HFO-1336mzzm envejece de forma más lenta que las espumas de 15 245fa y Z-HFO-1336mzzm.

Tabla 18 – Conductividad térmica de la espuma

	245fa	245fa/1336mzzm 70/30 % en moles	245fa/1336mzzm 30/70 % en moles	1336mzzm
Inicial				
40 °F	0,1318	0,1319	0,1347	0,1356
75 °F	0,1481	0,1476	0,1452	0,1432
110 °F	0,1660	0,1663	0,1629	0,1612
8 Día				
40 °F	0,1381	0,1365	0,1380	0,1397
75 °F	0,1555	0,1508	0,1493	0,1472
110 °F	0,1742	0,1695	0,1692	0,1672
14 Día				

ES 2 761 933 T3

40 °F	0,1409	0,1376	0,1391	0,1421
75 °F	0,1585	0,1528	0,1524	0,1479
110 °F	0,1774	0,1716	0,1740	0,1667

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, aquellos de pericia normal en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin separarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que comprende los compuestos cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzzm) y HFO-1233zd para uso como una composición de premezcla de poliol; en la que dicha composición comprende de 30% en peso a 70% en peso de dicho HFO-1233zd.
- 5 2. Mezcla que comprende el compuesto cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-HFO-1336mzzm) y HFO-1233zd para uso como una composición de agente de soplado; en la que dicha composición comprende de 30% en peso a 70% en peso de dicho HFO-1233zd.