



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1105901-0 B1



(22) Data do Depósito: 26/10/2011

(45) Data de Concessão: 22/04/2020

(54) Título: ESPUMA DE SPRAY TERMOENDURECÍVEL DE CÉLULAS FECHADAS, ARTIGO, REFRIGERADOR OU FREEZER, E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA ESPUMA DE POLIURETANA OU DE POLISOCIANATO DE CÉLULAS FECHADAS

(51) Int.Cl.: C08J 9/14; C08G 18/00; C08K 5/02.

(30) Prioridade Unionista: 19/10/2011 US 13/276369; 28/10/2010 US 61/407708.

(73) Titular(es): HONEYWELL INTERNATIONAL INC..

(72) Inventor(es): MARY C. BOGDAN; CLIFFORD P. GITTERE; JAMES M. BOWMAN; YIU KEUNG LING; DAVID J. WILLIAMS.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE AGENTE DE SOPRO, E COMPOSIÇÃO ESPUMÁVEL. A presente invenção está relacionada a misturas de 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e 1-cloro-3, 3, 3-trifluoropropeno (1233zd) . As misturas são úteis como agentes de sopro para espuma polimérica, solventes, propelentes aerossol e meios de transferência térmica.

ESPUMA DE SPRAY TERMOENDURECÍVEL DE CÉLULAS FECHADAS, ARTIGO, REFRIGERADOR OU FREEZER, E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA ESPUMA DE POLIURETANA OU DE POLIISOCIANATO DE CÉLULAS FECHADAS

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção refere-se a misturas de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd). Mais particularmente, a presente invenção refere-se a composições de agentes de sopro contendo 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno e 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno.

Fundamentos da Invenção

[0002] A classe de espumas de poliuretana conhecido como espuma rígida de poliuretana ou de poliisocianurato de baixa densidade tem utilidade em uma ampla variedade de aplicações, incluindo sistemas de isolamento de telhados, construção de painéis, geladeiras e congeladores. Um fator crítico para a aceitação em larga escala comercial de espumas rígidas de poliuretana na indústria de isolamentos de edifícios tem sido a sua capacidade de fornecer um bom equilíbrio das propriedades. Espumas rígidas de poliuretana e poliisocianurato são conhecidas por oferecer excelente isolamento térmico, excelentes propriedades com relação a fogo e superiores propriedades estruturais em densidades razoavelmente baixas.

[0003] Os métodos de produção de espumas de poliuretana e poliisocianurato são conhecidos e consistem em geral da reação de um poliisocianurato orgânico (incluindo diisocianato) e um poliol ou mistura de polióis na presença de um agente de sopro volátil, que é induzido a vaporizar por meio do calor liberado durante a reação de isocianato e poliol. Esta reação pode ser

melhorada através do uso de aminas e/ou outros catalisadores, bem como tensoativos. Os catalisadores garantem a adequada cura da espuma, ao mesmo tempo em que os tensoativos regulam e controlam o tamanho da célula. Retardadores de chama são tradicionalmente adicionados à espuma rígida de poliuretana ou poliisocianurato para reduzir a sua inflamabilidade.

[0004] A indústria de espumas historicamente tem usado agentes de sopro líquidos de base fluorcarboneto como triclorofluormetano (CFC-11) e 1,1-dicloro-1-fluoretano (HCFC-141b) por causa da facilidade de uso em condições de processamento. Fluorcarbonetos atuam não apenas como agentes de sopro em virtude de sua volatilidade, mas também são encapsulados ou arrastados para dentro da estrutura de células fechadas da espuma rígida e são os principais contribuintes para as propriedades de baixa condutividade térmica de espumas rígidas de poliuretana.

[0005] O uso de um fluorcarboneto como um preferido agente de expansão preferido comercial ou agente de sopro em aplicações de espuma isolante é baseado em parte no resultante fator-k associado com a espuma produzida. O fator-k é definido como a taxa de transferência de energia térmica por condução através de um material homogêneo de um pé quadrado de área e uma polegada de espessura em uma hora onde existe uma diferença de um grau Fahrenheit perpendicularmente ao longo das duas superfícies do material. Uma vez que a utilidade das espumas do tipo poliuretana de células fechadas reside em parte em suas propriedades de isolamento térmico, pode ser proveitoso identificar materiais que produzam espumas com menor fator-k que aquelas acima.

[0006] Muitos desses tais agentes de sopro atualmente utilizados para espumas termofixas (PUR/PIR/fenólicas) também sofrem de desvantagens ambientais ou de desempenho. Recentemente existem preocupações com respeito aos danos potenciais para a atmosfera e o clima da terra, e certos compostos de base cloro do foram identificados como particularmente problemáticos nesse sentido. O uso de composições contendo cloro (como os clorofluorcarbonetos (CFCs), (HCFC) e assim por diante) tornou-se geralmente desfavorecido por causa das propriedades de destruição do ozônio associadas com muitos de tais compostos. Houve, assim, uma necessidade crescente de novos compostos de fluorcarboneto e hidrofluorcarboneto e misturas de composições já existentes, que oferecessem uma alternativa para aplicações de produção de espumas. Agentes de sopro com pontos de ebulição acima da atmosférica, caracteristicamente, têm fraca performance térmica em baixas temperaturas. Assim, os preferidos agentes de sopro ou misturas de agentes devem ser um material LGWP que possuam uma ótima performance sobre uma ampla faixa de temperaturas.

[0007] Hidro-haloolefinas do tipo 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd) estão sendo desenvolvidos de forma independente como agentes autônomos para atender a esses requisitos. Um problema associado com 1336mzzm, no entanto, é que ele tem um ponto de ebulição elevado e contém seis átomos de flúor na sua estrutura. Assim, por si só, apresenta várias das desvantagens acima expostas, o que o torna menos valioso e de custo proibitivo como um agente.

[0008] Assim, são desejáveis na arte agentes de sopro que apresentem baixos valores o fator-k, baixo potencial de aquecimento global, baixo peso molecular, performance barata e ideal sobre uma ampla faixa de temperaturas. A presente invenção lida com cada uma das modalidades e exemplos aqui apresentados.

Sumário da Invenção

[0009] A invenção está relacionada a misturas compreendendo, consistindo essencialmente de ou consistindo de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd). Em certos aspectos, as composições compreendem entre cerca de 5 a cerca de 70 por cento molar de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno e de cerca de 30 por cento molar a cerca de 95 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno. As composições podem também incluir a partir de cerca de 30 para cerca de 70 por cento molar 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno e de cerca de 30 por cento molar a cerca de 70 por cento molar de 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno. Em modalidades adicionais, as composições compreendem entre cerca de 40 a cerca de 60 por cento molar de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno e de cerca de 40 por cento molar a cerca de 60 por cento molar de 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno. Em modalidades adicionais, as composições compreendem cerca de 50 por cento molar de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno e cerca de 50 por cento molar de 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno.

[00010] Assim, e em uma modalidade, a presente invenção refere-se a composições de agente de sopro, incluindo 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm), 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd) e, opcionalmente, pelo menos um adjuvante selecionado do grupo consistindo de co-agente(s) de sopro, poliol(s), tensoativo(s), modificadores poliméricos,

corantes, pigmentos, melhoradores de solubilidade, supressores de inflamabilidade, retardadores de chamas, agentes antibacterianos, modificadores de redução de viscosidade, cargas, modificadores da pressão de vapor, agente de nucleação, catalisadores, e combinação de dois ou mais desses.

[00011] O 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno pode ser fornecido em qualquer quantidade eficaz para alcançar os efeitos desejados discutidos aqui. Em uma modalidade, tal quantidade efetiva é de cerca de 5 a cerca de 70 por cento molar. Em modalidades adicionais, essa quantidade efetiva é de cerca de 30 por cento molar a cerca de 70, a partir de cerca de 40 a cerca de 60 por cento molar, ou cerca de 50 por cento molar. Enquanto 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno pode ser fornecido como qualquer isômero ou misturas de isômeros, como aqui definido, em uma modalidade a composição inclui, pelo menos, o isômero cis de 1336mzzm, que pode ser fornecido isoladamente ou em mistura com o isômero trans. Para este fim, 1336mzzm pode incluir a partir de cerca de 50 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero cis e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 50 por cento em peso do isômero trans; de cerca de 75 por cento em peso a cerca de 100 peso do isômero cis e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 25 por cento em peso do isômero trans, ou de cerca de 90 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero cis e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 10 por cento em peso do isômero trans.

[00012] 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno pode igualmente ser fornecido em qualquer quantidade eficaz para alcançar o efeito desejado aqui discutido. Em uma modalidade, tal quantidade eficaz é de cerca de 30 por cento molar a cerca de 95. Em modalidades adicionais, uma tal quantidade eficaz é de cerca

de 30 por cento molar a cerca de 70; de cerca de 40 a cerca de 60 por cento molar, ou de cerca de 50 por cento molar. Embora 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno possa ser fornecido como qualquer isômero ou mistura de isômeros, como aqui definido, em uma modalidade, a composição inclui, pelo menos, o isômero trans do 1233zd, que pode ser fornecido sozinho ou em mistura com o isômero cis. Para este fim, 1233zd pode incluir a partir de cerca de 50 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero trans e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 50 por cento em peso do isômero cis; de cerca de 75 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do trans isômero e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 25 por cento em peso do isômero cis, ou de cerca de 90 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero trans e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 10 por cento em peso do isômero cis.

[00013] Em modalidades adicionais da composição do agente de sopro, o pelo menos um adjuvante inclui um co-agente de sopro, que pode incluir um hidrofluorcarboneto (HFC) ou co-agente de sopro hidrocarboneto. Com relação ao primeiro, co-agentes de sopro HFC podem incluir uma ou mais HFC C1-C4, tais como, mas não limitado a, 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-227), pentafluorobutano (HFC-365), hexafluorobutano (HFC-356), todos os isômeros de todos esses, e combinações de dois ou mais destes. Com relação a este último, os agentes podem incluir um ou mais hidrocarbonetos C4-C6, tais como, mas não limitados a, pentano, isopentano

normal, ciclopentano, butano e isobutano, e combinações de dois ou mais destes.

[00014] Co-agentes de sopro adicionais ou alternativos que podem ser fornecidos como adjuvante incluem um ou mais dos seguintes: água, CO₂, CFCs, HCCS, HCFCs, alcoóis C1-C5, aldeídos C1-C4, cetonas C1-C4, éteres e diéteres C1-C4, ácidos orgânicos, tais como, mas não se limitando a ácido fórmico, e combinações de dois ou mais destes.

[00015] Em modalidades adicionais, a presente invenção também se refere a uma composição espumável incluindo um agente de formação de espuma e a composição de agente de sopro, como aqui descritos. O agente de sopro pode ser fornecido como uma pré-mistura, onde um ou mais componentes acima são primeiramente pré-misturados, e em seguida se acrescenta à composição espumável. Alternativamente, cada componente da composição de agente de sopro pode ser fornecido separadamente para a composição espumável para daí formar a composição do agente de sopro.

[00016] A composição espumável apresenta valores de fator-k que são considerados vantajosos. Em uma modalidade, a composição espumável exibe um fator-k inicial (medido dentro de 24 horas de preparação de espuma) (BTU in/hr ft² °F) a 40 °F não superior a cerca de 0,14, e em certas modalidades, não superior a 0,138. Em modalidades adicionais, a composição espumável inicial exibe um fator-k (BTU in/hr ft² ° F) a 75 ° F não superior a cerca de 0,16, e em certas modalidades, não superior a 0,158. Ainda em composições adicionais, a composição espumável inicial exibe um fator-k (BTU in/hr ft² °F) a 110 °F não superior a cerca de 0,18, e em certas modalidades, não superior a 0,1772.

[00017] A presente invenção também se refere a uma composição pré-mistura de espuma incluindo um ou mais polióis e a composição do agente de sopro, como aqui descritos. Novamente, o agente de sopro pode ser fornecido como uma pré-mistura, onde um ou mais dos componentes acima são primeiramente pré-misturados, e daí em seguida fornecidos para a pré-mistura de espuma. Alternativamente, cada componente da composição de agente de sopro pode ser fornecido separadamente para a pré-mistura de espuma para daí formar a composição de agente de sopro.

[00018] Em modalidades adicionais, a presente invenção também se refere a um método de formar uma espuma mediante adição a uma composição espumável e/ou de formação de espuma da composição do agente de sopro aqui descrito e reagindo a composição de espumação sob condições efetivas para formar uma estrutura celular. Embora não limitado a isso, a composição espumável pode incluir isocianato e um ou mais polióis. A composição espumável também pode incluir pelo menos um componente adicional selecionado do grupo consistindo de catalisadores, tensoativos, retardadores de chama, corantes, e combinações destes.

[00019] Em modalidades adicionais, a presente invenção refere-se a uma espuma que inclui uma pluralidade de células poliméricas e a composição de agente de sopro aqui descrito. A espuma apresenta valores de fator-k que são considerados vantajosos. Em uma modalidade, a espuma apresenta um primeiro fator-k (BTU in/hr ft² °F) a 40 °F não superior a cerca de 0,14, e em certas modalidades, não superior a 0,138. Em modalidades adicionais, a espuma apresenta um primeiro fator-k (BTU in/hr ft² °F) a 75 °F não superior a cerca de 0,16, e em

certas modalidades, não superior a 0,158. Em ainda modalidades adicionais, a espuma apresenta um primeiro fator-k (BTU in/hr ft² °F) a 110 °F não superior a cerca de 0,18, e em certas modalidades, não superior a 0,1772. Embora não limitado a estes, tal espuma pode ser uma espuma rígida, espuma de célula aberta, espuma de célula fechada, espuma flexível ou uma espuma de pele integral. Ela pode também ser incorporada em um artigo ou de outra forma em um artigo ou equipamentos, tais como, mas não limitado a, uma geladeira ou congelador.

[00020] Modalidades e vantagens adicionais da presente invenção serão facilmente evidentes por aqueles usualmente versados na técnica com base na divulgação aqui fornecida.

Breve Descrição dos Desenhos

[00021] A Figura 1 ilustra uma comparação inicial de fatores-k para 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm), E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)), e misturas de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)).

[00022] A Figura 2 ilustra uma comparação para por cento de aumento em fator-k após um período de envelhecimento de 14 dias para 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm), E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)), e misturas de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)).

[00023] A Figura 3 ilustra uma comparação de um fator-k do dia 14 o 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm), E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)), e misturas de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)).

[00024] A Figura 4 ilustra uma comparação de um fator-k do dia 8 k-fator 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm), E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)), e misturas de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e E-1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd (E)).

Descrição da Invenção

[00025] A invenção está relacionada a misturas compreendendo, consistindo essencialmente de ou consistindo de 1,1,1,3,3,3-hexafluorbuteno (1336mzzm) e 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (1233zd). Como observado acima, o uso de 1336mzzm não satisfizer todos os requisitos ideais de um agente de sopro, principalmente por causa de seu ponto de ebulação, de peso molecular alto, e os custos proibitivos de produção. A presente invenção tem surpreendente e inesperadamente descobriram que a adição de 1233zd, especialmente o isômero trans, como um co-agente de sopro reduz o custo agente de sopro, mas mais importante ainda fornece uma melhoria substancial inesperado para o desempenho térmico das espumas preparadas com a mistura.

[00026] Como usado aqui o termo "1,1,1,3,3,3 hexafluorbuteno" ou "1336mzzm" geralmente se refere a um ou ambas as formas cis- ou trans-. Os termos "cis HFO-1336mzzm" e "trans HFO-1336mzzm" são usados aqui para descrever as formas cis- e trans- de 1,1,1,3,3,3 hexafluorbuteno, respectivamente. Os termos "1,1,1,3,3,3 hexafluorbuteno" ou "1336mzzm", portanto, incluem em seu âmbito cisHFO-1336mzzm, transHFO-1336mzzm, e todas as combinações e misturas destes. Em modalidades preferidas, 1336mzzm refere-se ao isômero cis. A presente invenção, no entanto, não fica limitada aos mesmos e pode incluir apenas trans-1336mzzm ou misturas dos isômeros cis e

trans. Em modalidades adicionais, o 1336mzzm pode incluir a partir de cerca de 50 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero cis e de cerca de 0 por cento em peso de 0 a cerca de 50 por cento em peso do isômero trans; de cerca de 75% por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso de isômero cis e de cerca de 0 por cento em peso e 25 por cento em peso do isômero trans, ou de cerca de 90 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero cis e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 10 por cento em peso do isômero trans. Essas faixas para a composição de 1336mzzm não são necessariamente limitantes para a presente invenção e podem ser fornecidas em qualquer quantidade efetiva para se alcançar os benefícios previstos neste documento.

[00027] Como usado aqui o termo "1-cloro-3,3,3 trifluorpropeno" ou "1233zd" geralmente se refere a um ou ambos os cis-ou trans-forma. Os termos "cis-HCFO 1233zd" e "trans-HCFO 1233zd" são usados aqui para descrever as formas cis- e trans- de 1,1,1-3,3,3-trifluorcloropropeno", respectivamente. Os termos "1-cloro-3,3,3 trifluorpropeno" ou "1233zd", portanto, incluem no seu contexto, cisHCFO-1233zd, transHCFO-1233zd, e todas as combinações e misturas destas. Em modalidades preferidas, 1233zd refere-se ao isômero trans. A presente invenção, no entanto, não é limitada aos mesmos e pode incluir apenas cis-1233zd ou misturas dos isômeros cis e trans. Em modalidades adicionais, o 1233zd pode incluir a partir de cerca de 50 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero trans e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 50 por cento em peso do isômero cis; de cerca de 75 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero trans e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 25

por cento em peso do isômero cis, ou de cerca de 90 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do isômero trans e de cerca de cento em peso de 0 a cerca de 10 por cento em peso do isômero cis. Essas faixas para a composição de 1233zd não são necessariamente limitantes da presente invenção e podem ser também fornecidas em qualquer quantidade efetiva para se alcançar os benefícios previstos neste documento.

[00028] A quantidade de 1336mzzm e 1233zd, contidas nas presentes composições pode variar muito, dependendo da aplicação particular, e composições contendo mais que quantidades traço e menos de 100% do composto estão dentro do amplo escopo da presente invenção. Além disso, as composições da presente invenção podem ser azeotrópicas, tipo-azeótropo, ou não-azeotrópica. Em certas modalidades, as composições compreendem entre cerca de 5 a cerca de 70 por cento molar de 1336mzzm e de cerca de 30 a cerca de 95 por cento molar de 1233zd. Em modalidades adicionais não limitantes, as composições compreendem de a partir de cerca de 30 a cerca de 70 por cento molar 1336mzzm e de cerca de 30 a cerca de 70 por cento molar de 1233zd, a partir de cerca de 40 a cerca de 60 por cento molar de 1336mzzm e de cerca de 40 para cerca de 60 por cento molar de 1233zd; ou cerca de 50 por cento molar de 1336mzzm e cerca de 50 por cento molar de 1233zd.

[00029] Embora as composições de 1336mzzm e 1233zd possam ser fornecidas como uma composição do agente de sopro, componentes adicionais ou adjuvantes podem ser fornecidos e incluem, mas não estão limitados a co-agente(s) de sopro, poliol(s), tensoativo(s), modificadores da carga polimérica, corantes, pigmentos, melhoradores de solubilidade, supressores de inflamabilidade, retardadores de chama, agentes

antibacterianos, modificadores de redução de viscosidade, cargas, modificadores da pressão de vapor, agentes de nucleação, catalisadores, e combinações de dois ou mais desses mencionados. Alternativas de co-agentes de sopro também podem ser fornecidas.

[00030] Em uma modalidade, tais co-agentes de sopro podem incluir um ou mais hidrocarbonetos ou hidrofluorcarbonetos (HFCs), particularmente hidrocarbonetos C4-C6 ou HFCs C1-C4, que são conhecidos na arte. Exemplos de tais co-agentes de sopro HFC, incluem, mas não estão limitados a, um ou uma combinação de difluormetano (HFC-32), fluoretano (HFC-161), difluoretano (HFC-152), trifluoretano (HFC-143), tetrafluoretano (HFC-134), pentafluoretano (HFC-125), pentafluorpropano (HFC-245), hexafluorpropano (HFC-236), heptafluorpropano (HFC-227ea), pentafluorbutano (HFC-365), hexafluorbutano (HFC-356) e todos os isômeros de todos os mencionados HFCs. Com relação aos hidrocarbonetos, as presentes composições de agente de sopro podem também incluir em certas modalidades preferidas, por exemplo, iso, normal e/ou ciclopentano para espumas termofixas e butano ou isobutano para espumas termoplásticas. Outros materiais, tais como água, CO₂, CFCs (como triclorofluormetano (CFC-11) e diclorodifluormetano (CFC-12)), hidroclorocarbonetos (HCCS como dicloroetileno (de preferência trans-dicloroetileno), cloreto de etila e cloropropano), HCFCs, alcoóis C1-C5 (como, por exemplo, o etanol e/ou propanol e/ou butanol), aldeídos C1-C4, cetonas C1-C4, éteres C1-C4 (incluindo éteres (como éter dimetílico e éter etílico), diéteres (tal como dimetóxi metano e dietóxi metano)), e formiato de metila, ácidos (tais como, mas não se limitando a ácido fórmico), incluindo

combinações de qualquer um destes podem ser incluídos, embora tais componentes não sejam necessariamente preferidos em muitas modalidades devido ao negativo impacto ambiental. A quantidade relativa de qualquer dos acima indicados co-agentes de sopro adicionais, bem como quaisquer componentes adicionais que possam ser inclusos nas presentes composições, pode variar amplamente dentro do amplo escopo da presente invenção DAC a aplicação particular para a com, e tais quantidades relativas são consideradas inseridas nesse escopo.

[00031] Um aspecto da presente invenção fornece composições espumáveis. Como é sabido por aqueles usualmente versados na técnica, as composições espumáveis geralmente incluem um ou mais componentes capazes de formar espuma. Como usado aqui, o termo "agente formador de espuma" é usado para se referir a um componente, ou uma combinação de componentes, que são capazes de formar uma estrutura de espuma, de preferência uma estrutura de espuma geralmente celular. As composições espumáveis da presente invenção incluem uma mistura de tais componentes e um agente de sopro, por exemplo, uma mistura incluindo pelo menos 1336mzzm e 1233zd.

[00032] Espumas e composições espumáveis da presente invenção estão relacionadas de modo geral a todas as espumas, (incluindo, mas não limitado a, espuma de células fechadas, espuma de células abertas, espumas rígidas, espumas flexíveis, pele integral e similares), preparados a partir de uma formulação de espuma contendo uma composição do agente de sopro da invenção. Os requerentes descobriram que uma das vantagens das espumas é a capacidade de atingir um excepcional desempenho térmico sob condições de baixas temperaturas, como evidenciado a partir de dos dados de fator-k aqui

apresentados. Embora seja contemplado que as presentes espumas possam ser usadas em uma ampla variedade de aplicações, em certas modalidades preferidas a presente invenção comprehende espumas para uso em equipamentos de acordo com a presente invenção, incluindo espumas de uso em refrigeradores, congeladores, espumas de uso em painéis, e outras aplicações na fabricação de materiais de uso em ambientes frios ou criogênicos.

[00033] Em certas modalidades, o um ou mais componentes capazes de formar espuma comprehendem uma composição termofixa capaz de formar espuma e/ou composições espumáveis. Exemplos de composições termofixas incluem composições de espuma de poliuretana e poliisocianurato, e também composições de espuma fenólica. Este processo de reação e formação de espuma pode ser melhorado através do uso de aditivos diversos, tais como catalisadores e materiais tensoativos, que servem para controlar e ajustar o tamanho das células e para estabilizar a estrutura de espuma durante a sua formação. Além disso, é contemplado que qualquer um ou mais dos componentes adicionais descritos acima com relação à composição do agente de sopro da presente invenção pode ser incorporado na composição espumável da presente invenção. Em tais modalidades de espumas termofixas, uma ou mais das presentes composições são inclusas como todo ou parte de um agente de sopro numa composição espumável, ou como parte de uma composição espumável de duas partes ou mais, que de preferência inclui um ou mais dos componentes capazes de reagir e/ou de formar espuma sob condições apropriadas para formar uma espuma ou estrutura celular.

[00034] Com relação à preparação de espumas de poliuretana ou poliisocianurato rígidas ou flexíveis usando o mencionado como agente de sopro, qualquer dos métodos bem conhecidos na arte pode ser empregado. Ver Saunders e Frisch, Volumes I e II Polyurethanes Chemistry and Technology (1962). Em geral, espumas de poliuretana ou poliisocianurato são preparadas pela combinação de um isocianato, um poliol ou mistura de polióis, um agente de sopro ou mistura de agentes de sopro, e outros materiais, tais como catalisadores, tensoativos e, opcionalmente, retardadores de chama, corantes ou outros aditivos .

[00035] É conveniente, embora não exclusivo, em muitas aplicações fornecer os componentes para as espumas de poliuretana ou poliisocianurato em formulações de pré-mistura de espuma. Mais tipicamente, a formulação de espuma é pré-misturada em dois componentes. A composição isocianato ou poliisocianurato compreende o primeiro componente, usualmente referido como o componente "A". O poliol, ou mistura, tensoativo, catalisadores, agentes de sopro, retardantes de chamas, e os demais componentes isocianato reativos compõem o segundo componente, comumente referido como o componente "B". Embora o tensoativo, catalisadores e a composição do agente de sopro sejam usualmente colocadas no lado poliol, eles podem ser colocados no outro lado, ou parcialmente em um lado e parcialmente no outro lado. Assim, espumas de poliuretana ou poliisocianurato são facilmente preparadas mediante juntar os componentes A e B ou por mistura manual, para pequenas preparações, ou preferivelmente com técnicas de preparo mecânico para formar blocos, pranchas, laminados, painéis moldados no local e outros itens, espumas aplicadas por

aspersão, espumação, e semelhante. Opcionalmente, outros ingredientes, tais como retardantes de chamas, corantes, agentes de sopro auxiliares, água, e até mesmo outros polióis podem ser adicionados como um terceiro fluxo ao cabeçote de mistura ou local de reação. De forma mais conveniente, todavia, eles são todos incorporados em um componente B.

[00036] Qualquer poliisocianurato orgânico pode ser empregado na síntese de espuma poliuretana ou poliisocianato inclusive de poliisocianuratos alifáticos e aromáticos. Preferenciais, como uma classe é a dos poliisocianuratos aromáticos. Poliisocianuratos preferidos para a síntese de espumas de poliuretana ou poliisocianurato rígidas são os isocianatos de polimetileno polifenila, particularmente, as misturas contendo de a partir de cerca de 30 a cerca de 85 por cento em peso de metilenobis(isocianato de fenila) com o restante da mistura compreendendo os poliisocianatos de polimetileno polifenila ou funcionalidade maior que 2. Poliisocianatos preferidos para a síntese de espumas de poliuretana flexíveis são diisocianatos de tolueno, incluindo, sem limitação, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, e suas misturas.

[00037] Polióis típicos usados na fabricação de espumas rígidas de poliuretana incluem, mas não se limitam a, poliéter polióis de base amino tais como aqueles baseados em misturas de 2,4- e 2,6-toluenodiamina condensados com óxido de etileno e/ou óxido de propileno. Estes polióis encontram utilidade em espumas moldadas no local. Um outro exemplo é poliéter polióis de base alquilamina aromática tais como aqueles baseados em derivados nonilfenol aminoetilado etoxilados e/ou propoxilados. Esses polióis geralmente encontram utilidade em espumas de poliuretana aplicadas por aspersão, embora esse uso

não seja considerado limitante para a invenção e pode ser adaptado como de outro modo entendido na arte ou aqui mencionado. Um outro exemplo são os polióis de base sacarose tais como aqueles baseados em sacarose e/ou misturas de derivados sacarose e glicerina condensados com óxido de etileno e/ou óxido de propileno. Esses polióis geralmente encontram utilidade em espumas moldadas no local, embora também tal uso não seja considerado como limitante para a invenção e pode ser adaptado como de outro modo entendido na arte ou aqui mencionado.

[00038] Polióis típicos usados na fabricação de espumas flexíveis de poliuretana incluem, mas não estão limitados a, aqueles baseados em glicerol, etilenoglicol, trimetanolpropano, etileno diamina, pentaeritritol, e coisas do gênero, condensado com óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, e assim por diante. Estes são geralmente referidos como "poliéteres polióis". Outro exemplo é o enxerto de copolímeros polióis, que incluem, mas não se limitam a, convencionais poliéteres polióis com polímero vinílico enxertado na cadeia do poliéter poliol. Ainda um outro exemplo são os polióis uréia-modificados que consistem dos convencionais poliéteres polióis com partículas de poliuréia dispersas no poliol.

[00039] Exemplos de polióis usados em espumas de poliisocianurato modificadas de poliuretana incluem, mas não estão limitadas a, poliésteres polióis aromáticos tais como aqueles baseados em misturas complexas do tipo ésteres do tipo ftalato ou do tipo tereftalato formadas a partir de polióis tais como etileno glicol, dietileno glicol, ou propileno glicol. Esses polióis são usados em grandes blocos rígidos

laminados, e podem ser misturados com outros tipos de polióis tais como polióis de base sacarose, e usados em aplicações de espuma de poliuretana.

[00040] Catalisadores usados na fabricação de espumas de poliuretana são normalmente aminas terciárias, incluindo, mas não limitado a, N-alquilmorfolinas, N-alquilalcanolaminas, N, N-dialquilcicloexilaminas e alquilaminas onde os grupos alquila são metila, etila, propila, butila e as formas como e isomérica dos mesmos, bem como aminas heterocíclicas. Exemplos típicos, mas não limitantes, são trietilenodiamina, tetrametiletilenodiamina, bis (2-dimetilaminoetila) éter, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, triamilamina, piridina, quinolina, dimetilpiperazina, piperazina, N, N-dimetilciclohexilamina, N-etilmorfolina, 2-Metilpiperazina, N, N-dimetiletanolamina, tetrametilpropanediamina, metiltrietilenodiamina, e suas misturas.

[00041] Opcionalmente, catalisadores de poliuretana não-amina são utilizados. Típicos de tais catalisadores são compostos organometálicos de chumbo, estanho, titânio, antimônio, cobalto, alumínio, mercúrio, zinco, níquel, manganês, cobre, bismuto, zircônio, e suas misturas. Catalisadores representativos incluem, sem limitação, 2-etilexoato de chumbo, benzoato de chumbo, cloreto férrico, tricloreto de antimônio, e glicolato antimônio. Uma preferida classe de compostos organo-estanho inclui os sais de estanho de ácidos carboxílicos, tais como octoato estanoso, 2-etilhexoato estanoso, laurato de estanho, e similares, bem como sais dialquil estanho dos ácidos carboxílicos, tais como dibutil diacetato de estanho, dibutil dilaurato de estanho, dioctil diacetato de estanho, e assim por diante.

[00042] Na preparação de espumas de poliisocianurato, catalisadores de trimerização são usados para o propósito de converter a mistura em conjunto com excesso do componente A, a espumas poliisocianurato-poliuretana. Os catalisadores de trimerização empregados podem ser quaisquer catalisadores conhecidos na arte por aqueles usualmente versados na técnica, incluindo, mas não limitado a catalisadores de trimerização de sais glicina e de amina terciária, sais de metais alcalinos de ácidos carboxílicos, e misturas desses mencionados. Espécies preferidas dentro das classes são o acetato de potássio, octoato de potássio e N-(2-hidroxi-5-nonilfenol) metil-N-metilglicinato.

[00043] Agentes dispersantes, estabilizantes celulares, e tensoativos podem ser incorporados na mistura agente de sopro. Tensoativos, mais conhecidos como óleos de silicone, são adicionados para servir como estabilizadores das células. Alguns materiais representativos são comercializados sob os nomes de DC-193, B-8404 e L-5340 que são, geralmente, blocos de copolímeros de polissiloxano polioxialquíleno, tais como aqueles revelados nas Patentes norte americanas U.S. Nos. 2834748, 2917480 e 2846458.

[00044] Outros aditivos opcionais para a mistura de agente de sopro podem incluir retardadores de chama, como fosfato de tris-(2-cloroetila), fosfato de tris-(2-cloropropila), fosfato de tris-(2,3-dibromopropila), fosfato de tris-(1,3-dicloropropila), fosfato de diamônio, diversos compostos aromáticos halogenados, óxido de antimônio, triidrato de alumínio, cloreto de polivinila, e semelhantes. Outros ingredientes opcionais podem incluir de 0 a cerca de 3 por cento de água, os quais reagem quimicamente com o isocianato

para produzir dióxido de carbono. O dióxido de carbono atua como um agente de sopro auxiliar.

[00045] De um modo geral, a quantidade da composição de agente de sopro presente na mistura misturada é ditada pelas densidades desejadas de espuma dos produtos de espuma de poliuretana ou poliisocianurato. As espumas de poliuretana produzidas podem variar em densidade de cerca de 0,008 g/cm³ a 0,64 g/cm³ (0,5 lb/ft³ até cerca de 40 lb/ft³), preferivelmente de 0,016 g/cm³ a 0,32 g/cm³ (1,0 a 20,0 lb/ft³), e muito preferivelmente de a partir de cerca de 0,024 g/cm³ a 0,096 g/cm³ (1,5 a 6,0 lb/ft³) para espumas rígidas de poliuretana e de 0,016 g/cm³ a 0,064 g/cm³ (1,0 a 4,0 lb/ft³) para espumas flexíveis. A densidade obtida é uma função de quanto do agente de sopro ou da mistura agente de sopro está presente nos componentes A e/ou B, ou que é acrescentado no momento em que a espuma é preparada.

[00046] Em uma outra modalidade, as misturas e composições da presente invenção podem ser usados como propelentes em composições pulverizáveis, sozinhas ou em combinação com propelentes conhecidos. A composição pulverizável compreende, consiste essencialmente de, e consiste de um material a ser aspergido e um propelente compreendendo, consistindo essencialmente de, e consistindo de uma mistura ou composição da invenção. Ingredientes inertes, solventes e outros materiais também podem estar presentes na mistura pulverizável. De preferência, a composição pulverizável é um aerosol. Materiais adequados para ser aspergidos incluem, sem limitação, materiais de cosméticos, tais como desodorantes, perfumes, sprays de cabelo, produtos de limpeza, polimento e

agentes, bem como materiais medicinais como medicamentos anti-asmáticos e anti-halitose e inaladores de dose medida (IDC).

[00047] As composições da invenção podem ser também utilizadas em um método de dissolução de um contaminante ou remoção de um contaminante da superfície de um substrato que compreende, consiste essencialmente de, e consiste na etapa de contatar o substrato com as composições da presente invenção.

[00048] As espumas de acordo com a presente invenção, em certas modalidades preferidas, fornecem um ou mais aspectos, características e/ou propriedades, incluindo: a eficiência de isolamento térmico (particularmente para espumas termofixas), estabilidade dimensional, resistência à compressão, durabilidade das propriedades de isolamento térmico, tudo isso somado ao baixo potencial de depleção do ozônio e baixo potencial de aquecimento global com muitos dos preferidos agentes de sopro da presente invenção. Em certas modalidades altamente preferidas, a presente invenção e invenção fornece espuma termofixa, incluindo a tal espuma configurada na forma de artigos de espuma, que apresentam aprimorada condutividade térmica relativamente às espumas feitas usando o mesmo agente de sopro (ou comumente usado agente de sopro HFC-245fa) na mesma quantidade mas sem a composição do agente de sopro da presente invenção. Em certas modalidades altamente preferidas, as espumas termofixas e, preferencialmente, espumas de poliuretana, da presente invenção apresentam um primeiro fator-k (BTU in/hr ft² °F) a 40 °F não superior a cerca de 0,14, mais de preferência, não maior que 0,138. Além disso, em certas modalidades, é preferível que as espumas termofixas e, preferencialmente, as espumas de poliuretana da presente invenção apresentem um primeiro fator-k (BTU in/hr ft² °F) a

75 °F não superior a cerca de 0,16, mais preferivelmente não maior que 0,158. Ainda em modalidades adicionais, é preferido que as espumas termofixas, e preferivelmente as espumas de poliuretana da presente invenção apresentem um primeiro fator-k (BTU in/hr ft² °F) a 110 °F não superior a cerca de 0,18, mais de preferência não superior a 0,1772.

[00049] Os exemplos a seguir são fornecidos com a finalidade de ilustrar a presente invenção, mas sem limitar o seu alcance.

EXEMPLOS

[00050] Espumas com 1336mzzm, 1233zd (E), mistura molar de 30/70% de 1233zd(E)/1336mzzm e mistura molar de 70/30% de 1233zd(E)/1336mzzm como agente de sopro foram preparadas. A composição da batelada principal de poliol é mostrada na Tabela 1, enquanto as formulações genéricas de espuma por aspersão com as correspondentes quantidades de agentes de sopro estão listadas na Tabela 2. As espumas foram preparadas com tempo de derramamento de 3 segundos e tempo de mistura de 8 segundos. As temperaturas das matérias primas foram de 50 °F poliol/70 °F MDI.

Tabela 1. Composição da batelada principal de Poliol

| Componente | Números dos lotes | php |
|-----------------------------------|-------------------|-------|
| Poliéter poliol Manich, OH 470 | VC03019501 | 50,00 |
| Poliéter poliol Aromático | MY4020-18 | 43,75 |
| Dietileno glicol | B11+024 | 6,25 |
| Tensoativo | 0001580875 | 1,25 |

| Componente | Números dos lotes | php |
|---------------------------------|-------------------|--------|
| silicone | | |
| Dimetil etanolamina | 258009 | 2,00 |
| Éster fosfato clorado neutro | 122 | 12,50 |
| Água | | 1,25 |
| Total | | 117,00 |

Tabela 2. Formulações genéricas de espumas de aspersão

| | 1233zd(E) | 1233zd(E) / 1336mzzm 70/30 mol % | 1233zd(E) / 1336mzzm 30/70 mol % | 1336mzzm |
|-----------------------|---------------|--|--|----------|
| Mol% de 1336mzzm | 0 | 30 | 70 | 100 |
| Mol% 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 |
| Mistura poliol | | | | |
| Batelada principal | 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 |

| | | | | |
|------------------------------|------------|---|---|----------|
| | 1233zd (E) | 1233zd (E) / 1336mzzm 70/30 mol % | 1233zd (E) / 1336mzzm 30/70 mol % | 1336mzzm |
| Total | 143,5 | 145,6 | 148,4 | 150,5 |
| Isocianato | | | | |
| MDI polimérico (NCO 31,5 %p) | 137,38 | 137,38 | 137,38 | 137,38 |
| Índice NCO | 110 | 110 | 110 | 110 |

Propriedades Físicas - Reatividade

[00051] A relação entre o tempo de creme, tempo de gel e tempo de ficar livre de aderência são antecipados. Eles são equivalentes para todas as espumas preparadas.

Tabela 3. Reatividade da Espuma

| | | | | |
|-----------------------------------|------------|---|---|----------|
| | 1233zd (E) | 1233zd (E) / 1336mzzm 70/30 mol % | 1233zd (E) / 1336mzzm 30/70 mol % | 1336mzzm |
| | 10-24-1 | 10-24-3 | 10-24-2 | 10-23-2 |
| Reatividade, segundos | | | | |
| Tempo de creme | 15 | 15 | 12 | 12 |
| Tempo de gel | 35 | 34 | 33 | 38 |
| Tempo de ficar livre de aderência | 45 | 45 | 44 | 48 |

[00052] As espumas preparadas foram bem misturadas e eram equivalentes em qualidade. A densidade de bloco das espumas produzidas é similar como a relação da densidade do bloco relativamente ao núcleo. Isso é antecipado uma vez que as espumas foram preparadas com equivalentes molares dos agentes de sopro.

Tabela 4 qualidade da espuma: Densidade

| | 1233zd(E) | 1233zd(E) / 1336mzzm 70/30 mol % | 1233zd(E) / 1336mzzm 30/70 mol % | 1336mzzm |
|--|------------------|---|---|------------------|
| | 10-24-1 | 10-24-3 | 10-24-2 | 10-23-2 |
| Densidade g/cm ³ (lb/ft ³) | | | | |
| Espuma densidade- bloco* | 0,0288 (1,8) | 0,0285 (1,78) | 0,0289 (1,81) | 0,0286 (1,79) |
| Espuma densidade- núcleo* | 0,0293 (1,83) | 0,0274 (1,71) | 0,0283 (1,77) | 0,0290 (1,82) |
| Relação densidade bloco/núcleo | 0,0156 (0,98) | 0,0166 (1,04) | 0,0163 (1,02) | 0,0156 (0,98) |
| Densidade de bloco é a densidade da espuma quadriculada antes do corte da amostra. A densidade de núcleo é a densidade da amostra de fator-k tomada da parte intermediária da amostra. | | | | |

Condutividade Térmica

[00053] Inicialmente, a espuma produzida com 1336mzzm mostra a forma de curva não-linear normalmente encontrada com agentes de sopro com alto ponto de ebulação. Isto é atribuído à condensação do agente de sopro na matriz de espuma a temperaturas abaixo do ponto de ebulação do agente de sopro. Não é previsto que a relação de 30/70 mol% de 1336mzzm/1233zd (E) e 70/30 mol% de 1336mzzm/1233zd mistura (E) não apresenta a mesma forma de curva uma vez que essa não é uma composição azeotrópica. Além disso, a condutividade térmica de espumas preparadas com estas misturas são significativamente melhoradas relativamente àquelas feitas com 1233zd (E). Elas não são apenas melhoradas, a melhora é não linear relativamente à quantidade de 1336mzzm adicionado à mistura do agente de sopro. É particularmente interessante que a melhora nas temperaturas médias baixas é significativa e não dependente da concentração de 1233zd(E). Além disso, é notável que a espuma preparada a partir das misturas envelhecem mais lentamente que as espumas de 1233zd (E) e 1336mzzm.

Tabela 5. Condutividade Térmica da Espuma

| | 1233zd(E) / 1336mzzm 70/30 mol % | 1233zd(E) / 1336mzzm 30/70 mol % | 1336mzzm | |
|-----------------|---|---|------------------|---------|
| | 10-24-1 | 10-24-3 | 10-24-2 | 10-23-2 |
| Inicial | | | | |
| 4,5 °C (40 °F) | 0,1328 0,1357 | | 0,1320 0,1356 | |
| 23,9 °C (75 °F) | 0,1485 0,1540 | | 0,1459 0,1432 | |

| | | | | |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| 43,3 °C (110 °F) | 0,1744 | 0,1667 | 0,1643 | 0,1612 |
| Dia 8 | | | | |
| 4,5 °C (40 °F) | 0,1415 | 0,1360 | 0,1367 | 0,1397 |
| 23,9 °C (75 °F) | 0,1595 | 0,1527 | 0,1506 | 0,1472 |
| 43,3 °C (110 °F) | 0,1798 | 0,1719 | 0,1711 | 0,1672 |
| Dia 14 | | | | |
| 4,5 °C (40 °F) | 0,1431 | 0,1371 | 0,1380 | 0,1421 |
| 23,9 °C (75 °F) | 0,1626 | 0,1558 | 0,1505 | 0,1479 |
| 43,3 °C (110 °F) | 0,1838 | 0,1772 | 0,1697 | 0,1667 |

- REIVINDICAÇÕES -

1. ESPUMA DE SPRAY TERMOENDURECÍVEL DE CÉLULAS FECHADAS, compreendendo uma pluralidade de células poliméricas e uma composição de agente de sopro, caracterizada por composição do agente de sopro compreender:

(i) de 30 a 70% em mol de cis 1,1,1,4,4,4-hexafluorbuteno (cis-1336 mzzm);

(ii) de 30 a 70% em mol de trans 1-cloro-3,3,3-trifluorpropeno (trans-1233zd).

2. Espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o referido cis-1336 mzzm ser provido numa quantidade de 40 a 60 por cento em mol e o referido trans-1233zd ser provido numa quantidade de 40 a 60 por cento em mol.

3. Espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a espuma adicionalmente compreender pelo menos um adjuvante e o referido pelo menos um adjuvante compreender um ou mais hidrofluorcarbonetos (HFCs) ou co-agente de sopro de base hidrocarboneto.

4. Espuma, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por os referidos um ou mais HFCs compreenderem um ou mais HFCs C1-C4; preferencialmente por os referidos um ou mais HFCs serem selecionados a partir do grupo que compreende difluoretano (HFC-152), tetrafluoretano (HFC-134), pentafluorpropano (HFC-245), pentafluorbutano (HFC-365), todos os isômeros de todos esses e combinações de dois ou mais deles.

5. Espuma, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por o referido um ou mais co-agentes de sopro compreender um ou mais hidrocarbonetos C4-C6;

preferencialmente por o referido um ou mais hidrocarbonetos serem selecionados a partir do grupo que compreende isopentano, normal pentano, ciclopentano, butano e combinações de dois ou mais destes; mais preferencialmente por o referido um ou mais hidrocarbonetos ser ciclopentano.

6. Espuma, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por o referido adjuvante compreender pelo menos um co-agente de sopro selecionado a partir do grupo que compreende água, CO₂, CFCs, HCCs, HCFCs, alcoóis C1-C5, aldeídos C1-C4, cetonas C1-C4, éteres e diéteres C1-C4, ácidos orgânicos e combinações de dois ou mais desses; preferencialmente por o referido adjuvante compreender água como pelo menos um co-agente de sopro.

7. Espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a espuma ser uma espuma de poliuretano, uma espuma de poliisocianato ou uma espuma fenólica.

8. Espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a espuma ser uma espuma rígida.

9. ARTIGO, caracterizado por ser selecionado do grupo consistindo de bloco e laminado compreendendo a espuma de acordo com a reivindicação 1.

10. REFRIGERADOR OU FREEZER, caracterizado por compreender a espuma de acordo com a reivindicação 1.

11. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA ESPUMA DE POLIURETANA OU DE POLIISOCIANATO DE CÉLULAS FECHADAS, caracterizado por compreender misturar:

(A) uma composição de isocianato ou poliisocianato; e
(B) um poliol ou uma mistura de polióis e um agente de sopro para formar uma espuma aplicada por spray, em que o agente de sopro compreende:

- (i) de 30 a 70% em mol de cis-1336 mzzm; e
- (ii) de 30 a 70% em mol de trans-1233zd.

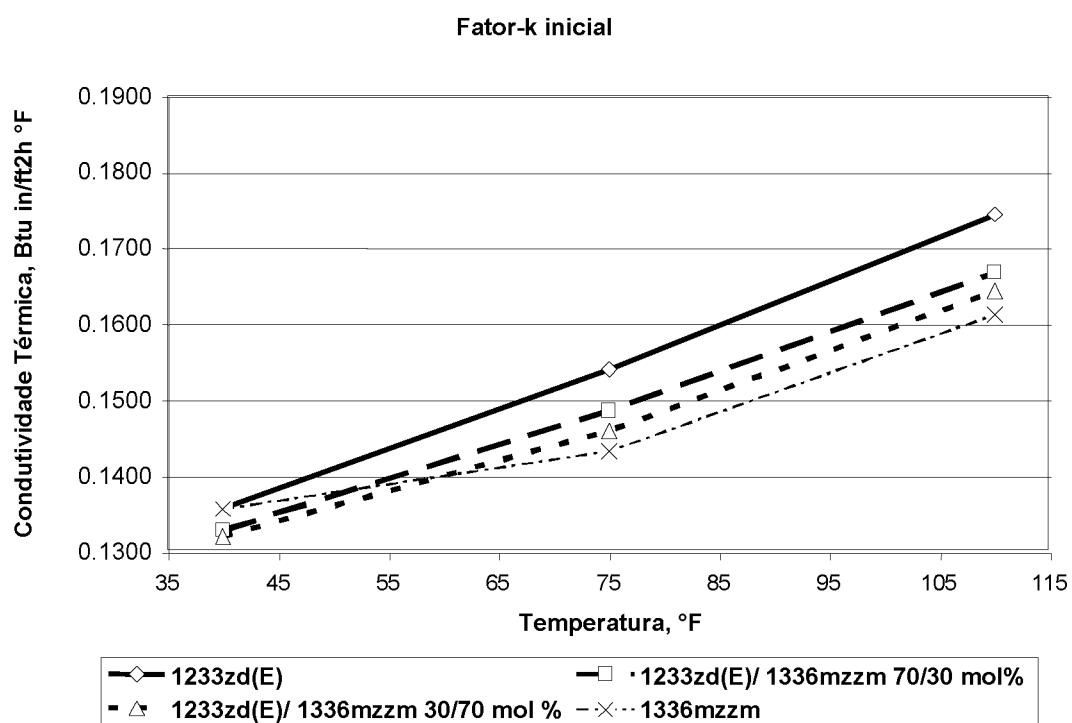


FIG. 1

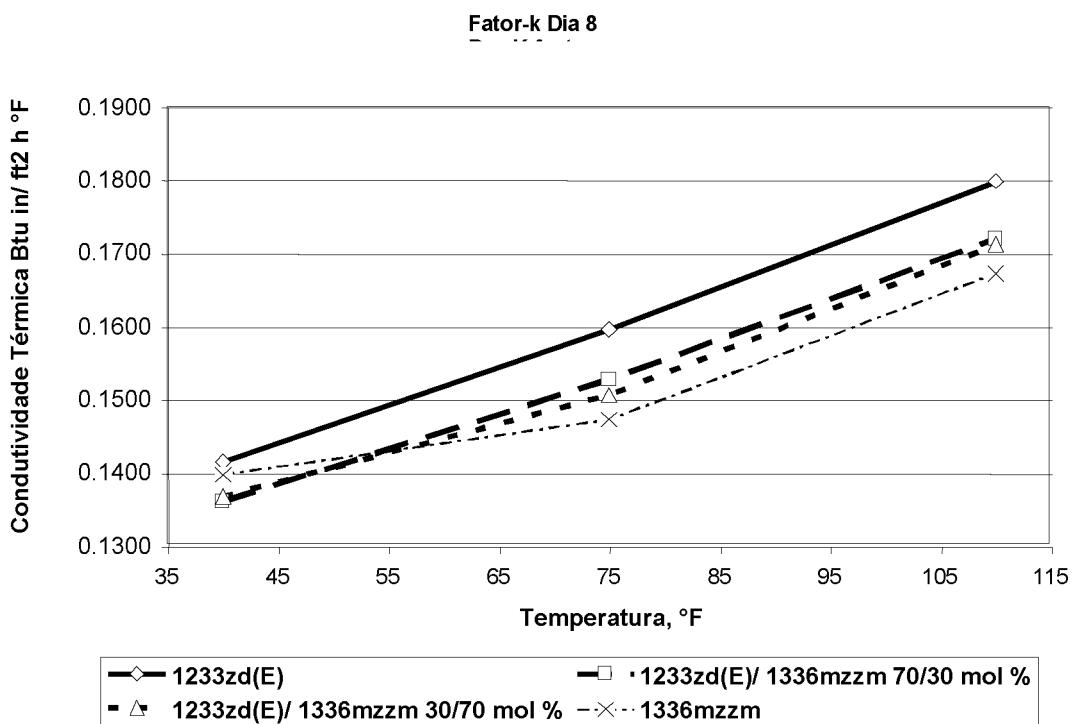


FIG. 2

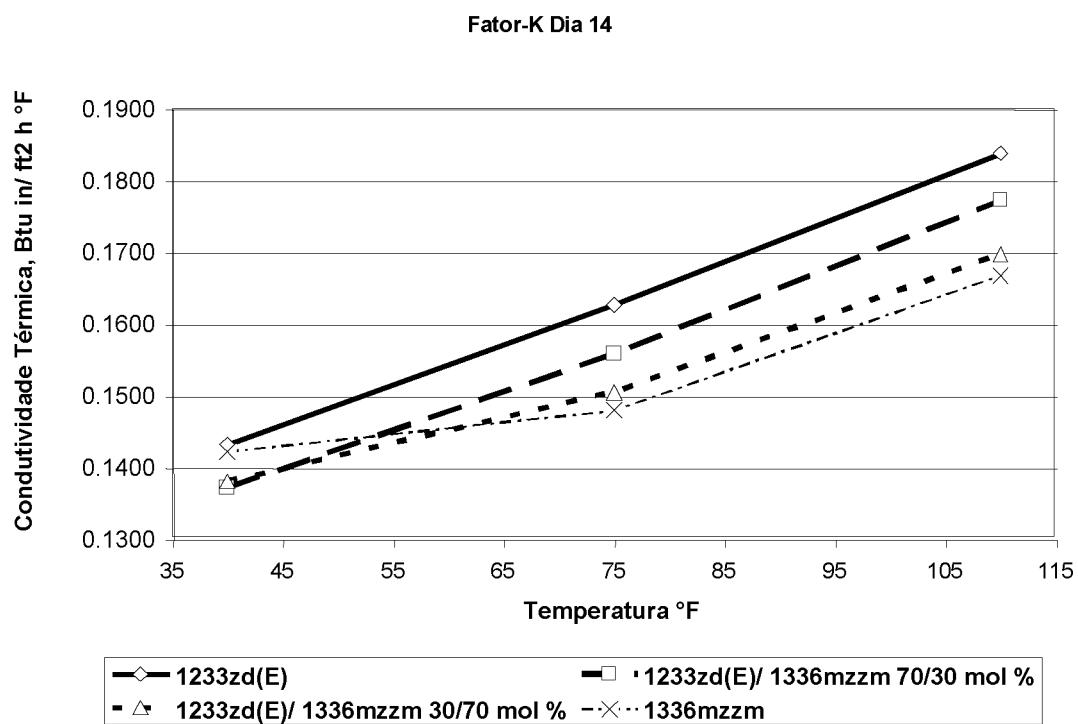


FIG. 3

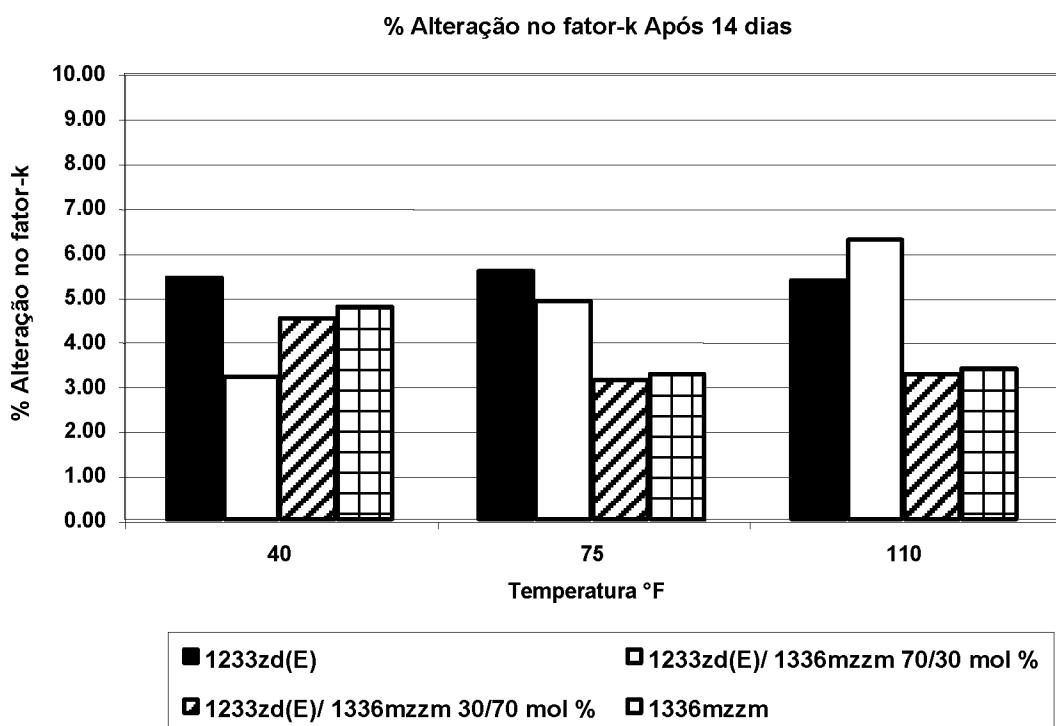


FIG. 4