



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

**(11) BR 112016019247-8 B1**



**(22) Data do Depósito:** 10/02/2015

**(45) Data de Concessão:** 11/01/2022

**(54) Título:** COMBINAÇÃO DE HIDROCLOROFLUOROOLEFINAS E HIDROFLUOROOLEFINAS ESTABILIZADAS E COMPOSIÇÃO DE FLUIDO DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

**(51) Int.Cl.:** C09K 5/04; C07C 21/04.

**(30) Prioridade Unionista:** 19/02/2014 US 14/183,856.

**(73) Titular(es):** ARKEMA INC..

**(72) Inventor(es):** MAHER Y. ELSHEIKH; BENJAMIN BIN CHEN; BRETT L. VAN HORN; LAURENT ABBAS; SRI R. SESHADRI.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2015015139 de 10/02/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/126662 de 27/08/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 19/08/2016

**(57) Resumo:** HIDROCLOROFLUOROOLEFINAS E HIDROFLUOROOLEFINAS ESTABILIZADAS. É divulgada uma combinação de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores, em que os estabilizadores minimizam a degradação das hidrofluoroolefinas e hidroclorofluoroolefinas durante o armazenamento, manuseamento e utilização, permitindo ainda assim a degradação por parte da atmosfera. As combinações apresentam um potencial de depleção de ozônio baixo ou zero e um potencial de aquecimento global inferior, tornando-as interessantes como substitutas dos clorofluorocarbonetos e hidrofluorocarbonetos. As combinações da presente invenção compreendem hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas em combinação com um estabilizador ou estabilizadores selecionados de captadores de radicais livres, captadores de ácidos, captadores de oxigênio, inibidores de polimerização e suas combinações.

COMBINAÇÃO DE HIDROCLOROFLUOROOLEFINAS E  
HIDROFLUOROOLEFINAS ESTABILIZADAS E COMPOSIÇÃO DE FLUIDO DE  
TRANSFERÊNCIA DE CALOR

**CAMPO DA INVENÇÃO**

[0001] A presente invenção se refere a composições de hidroclorofluoroolefinas e hidrofluoroolefinas estabilizadas, em que a composição compreende uma fluoroolefina e pelo menos um componente estabilizador. As composições da presente invenção são úteis em processos para a produção de resfriamento ou aquecimento, como fluidos de transferência de calor, agentes de sopro de espumas, propulsores de aerossóis, agentes de extinção, supressão de fogos, e em aplicações como solventes.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[0002] O Protocolo de Montreal para a proteção da camada de ozônio, assinado em outubro de 1987, mandou a eliminação progressiva da utilização de clorofluorocarbonetos (CFC). Materiais mais "amigáveis" da camada de ozônio tais como os hidrofluorocarbonetos (HFC), p. ex. o HFC-134a, substituíram os clorofluorocarbonetos. Os últimos compostos provaram ser gases de efeito de estufa, provocando aquecimento global, e foram regulados pelo Protocolo de Kyoto sobre as Mudanças Climáticas. Os materiais de substituição que emergiram, como o hidrofluoropropeno, mostraram ser ambientalmente aceitáveis, isto é, ter um potencial de depleção de ozônio (ODP) de zero e um potencial de aquecimento global (GWP) baixo, muito menor que 150.

[0003] Atualmente, os fluidos refrigerantes propostos de

substituição para os hidrofluorocarbonetos tais como o HFC-134a incluem o HFC-152a, hidrocarbonetos puros tais como o butano ou o propano, ou fluidos refrigerantes "naturais" tais como o CO<sub>2</sub>. Muitos destes substitutos sugeridos são inflamáveis e/ou têm uma baixa eficácia energética. Por conseguinte, estão a ser procurados novos fluidos refrigerantes alternativos. Os materiais de fluoroolefinas tais como o hidrofluoropropeno e/ou o hidroclorofluoropropeno geraram interesse como substitutos para os HFC. A inerente instabilidade química destes materiais na baixa atmosfera proporciona o potencial de aquecimento global baixo e as desejadas propriedades de depleção do ozônio de zero ou perto de zero. No entanto, se acredita que essa instabilidade inerente tenha também impacto na aplicação comercial desses materiais, que se degradarão durante o armazenamento, manuseamento e utilização.

[0004] O objetivo da presente invenção consiste em fornecer novas composições que possam servir como fluidos refrigerantes e fluidos de transferência de calor, bem como agentes de sopro, solventes de limpeza, propulsores de aerossóis, agentes de combate às chamas, etc., que proporcionem características únicas para satisfazer as exigências de potencial de depleção do ozônio baixo ou zero, e potencial de aquecimento global inferior aos dos atuais HFC.

#### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

[0005] A presente invenção se destina a combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com

estabilizadores, em que os estabilizadores minimizam a degradação das hidrofluoroolefinas e hidroclorofluoroolefinas durante o armazenamento, manuseamento e utilização, permitindo ainda assim a degradação por parte da atmosfera, o que resulta em um potencial de depleção de ozônio baixo ou zero e um potencial de aquecimento global inferior. As combinações da presente invenção compreendem hidrofluoroolefinas (HFO) e/ou hidroclorofluoroolefinas (HCFO) em combinação com um estabilizador selecionado de captadores de radicais livres, captadores de ácidos, captadores de oxigênio, inibidores de corrosão, inibidores de polimerização e suas combinações.

#### **DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO**

[0006] A presente invenção se destina a combinações que proporcionam hidrofluoroolefinas (HFO) e/ou hidroclorofluoroolefinas (HCFO), que são quimicamente estáveis durante a utilização, armazenamento e transporte, mas que se irão degradar na troposfera (tropodegradáveis). A combinação da invenção fornece hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas para utilização como fluidos de transferência de calor, agentes de sopro, solventes de limpeza para o desengorduramento e remoção de água de metais, agentes de combate às chamas e propulsores de aerossóis, que apresentam um potencial de aquecimento global GWP baixo (inferior a 150) e um potencial de depleção do ozônio ODP de zero ou cerca de zero.

As hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas foram propostas como fluidos de transferência de calor, bem como agentes de sopro, solventes de limpeza, etc., que

apresentam um potencial de aquecimento global baixo e um valor de depleção do ozônio baixo. Exemplos de hidrofluoroolefinas e hidroclorofluoroolefinas lineares incluem mas não se limitam a: isômeros E e Z de 1225yf ( $\text{CF}_3\text{-CF=CFH}$ ), isômeros E e Z de 1234ze ( $\text{CF}_3\text{-CH=CHF}$ ), 1234yf ( $\text{CF}_3\text{-CF=CH}_2$ ), isômeros E e Z de 1233zd ( $\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$ ), 1233xf ( $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$ ) e isômeros de 1223za ( $\text{CF}_3\text{-CH=Cl}_2$ ) e 1223xd ( $\text{CF}_3\text{-Cl=CHCl}$  E e Z) isoladamente ou em combinação.

[0007] O baixo potencial de aquecimento global e um valor baixo de depleção de ozônio são o resultado da degradação atmosférica das hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas por reação com o radical hidroxila OH na baixa troposfera. Igualmente importante é manter a estabilidade química da HFO e HCFO propostas durante as aplicações reais. Devido à presença da ligação alceno, se espera que as HFO e HCFO sejam quimicamente instáveis em relação aos HCFC ou CFC anteriores. Os inventores descobriram que as HFO tais como a 1234ze podem eliminar HF para formar trifluoropropino, durante a produção de espuma de poliestireno (XPS) ou espuma de poliuretano (PUR).

[0008] Os presentes inventores descobriram que as hidrofluoroolefinas e/ou as hidroclorofluoroolefinas podem ser estabilizadas contra a degradação durante a utilização, armazenamento e manuseamento, pela adição de um estabilizador ou estabilizadores selecionados de captadores de radicais livres, captadores de ácidos, captadores de oxigênio, inibidores de polimerização, inibidores de corrosão e suas combinações. Os estabilizadores da presente invenção têm um impacto mínimo na degradação das

hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas quando liberadas na atmosfera. Estabilizadores exemplificativos incluem mas não se limitam a: 1,2-epoxibutano; glicidilmetiléter; d,l-limoneno; óxido de d,l-limoneno; 1,2-epoxi-2-metilpropano; nitrometano; dietil-hidroxilamina; alfa-metilestireno; isopreno; p-metoxifenol; 3-metoxifenol; hidrazinas; 2,6-di-t-butilfenol e hidroquinona.

[0009] As combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas da presente invenção são tropodegradáveis, ao mesmo tempo que fornecem estabilidade química durante a utilização, armazenamento e transporte. A estabilidade das combinações da presente invenção é evidenciada pela presença de não mais de 0,1% (1000 ppm) de impurezas na combinação após envelhecimento. Na área dos agentes de transferência de calor, os componentes em uma combinação em quantidades inferiores a 0,1% (1000 ppm) são considerados impurezas, não componentes da combinação. Acredita-se que as combinações proporcionam estabilidade para "aplicação" ao controlarem a formação de reagentes indesejáveis tais como produtos oxigenados, ácidos, radicais e iniciadores de corrosão na presença de metais ativos, compostos contendo oxigênio, umidade, e durante a exposição a temperaturas e pressões elevadas. O nível do componente estabilizador da combinação da presente invenção pode variar de cerca de 1 a 50.000 ppm, de preferência de cerca de 100 ppm a 1000 ppm da combinação. As combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas possuem um valor de depleção do ozônio de zero ou cerca de

zero, um potencial de aquecimento global baixo (menos do que cerca de 150), são não inflamáveis, não tóxicas ou de baixa toxicidade. As hidrofluoroolefinas e ou hidroclorofluoroolefinas estáveis da presente invenção podem ser utilizadas em várias aplicações tais como:

1. Ar Condicionado Móvel (MAC) e Outras Aplicações de Refrigeração:

[0010] Um fluido refrigerante tem que ser quimicamente estável durante o ciclo de refrigeração, p. ex., (a) resistente a reação com metais ativos no sistema tais como ferro, alumínio e cobre, o que causaria corrosão; (b) resistente a reações químicas tais como dimerização/polimerização ou que gerem ácidos corrosivos tais como HF e/ou HCl à pressão e temperatura de operação. Para além disso, um fluido refrigerante tem que ser solúvel e compatível com (um) óleo(s) refrigerante(s).

[0011] Verificou-se que as combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção são eficazes como substitutas de refrigerantes de GWP elevado em sistemas de refrigeração, ar condicionado ou bombas térmicas. Fluidos refrigerantes convencionais de GWP elevado nesses sistemas incluem materiais tais como R134a, R22, R245fa, R114, R236fa, R124, R410A, R407C, R417A, R422A, R507A, e R404A. As combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção são fluidos de trabalho eficazes em aparelhos de refrigeração, ar condicionado, ou bombas térmicas que utilizam, utilizaram, ou são concebidos para usar fluidos

refrigerantes convencionais de GWP elevado.

[0012] Os sistemas de refrigeração com compressão de vapor, ar condicionado, ou bombas térmicas, incluem um evaporador, um compressor, um condensador, e um dispositivo de expansão. Um ciclo de compressão de vapor reutiliza um fluido refrigerante em múltiplas etapas, produzindo um efeito de resfriamento em uma etapa e um efeito térmico em uma etapa diferente. O ciclo pode ser descrito simplesmente do modo que se segue: o líquido refrigerante entra em um evaporador através de um dispositivo de expansão, e o líquido refrigerante ferve no evaporador a uma temperatura baixa para formar um gás e produzir resfriamento. O gás a baixa pressão entra em um compressor, onde é comprimido para aumentar a sua pressão e temperatura. O refrigerante gasoso a pressão superior (comprimido) entra então no condensador, onde condensa e descarrega o seu calor para o ambiente. O refrigerante retorna ao dispositivo de expansão, através do qual o líquido expande do nível de pressão mais elevado no condensador para o nível de pressão mais baixo no evaporador, repetindo assim o ciclo.

[0013] Tal como utilizado no presente documento, o aparelho de refrigeração móvel ou ar condicionado móvel (MAC) se refere a qualquer aparelho de refrigeração ou ar condicionado incorporado em uma unidade de transporte para o transporte rodoviário, ferroviário, marítimo ou aéreo. A presente invenção é particularmente útil para a refrigeração no transporte rodoviário ou aparelhos de ar condicionado, tais como aparelhos de ar condicionado em automóveis ou equipamento para transporte rodoviário



refrigerado.

[0014] As combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção também podem ser úteis em ares condicionados estacionários e bombas térmicas, p. ex., geladeiras, bombas térmicas de alta temperatura, sistemas de ares condicionados residenciais, de comerciais leves e comerciais. Nas aplicações de refrigeração estacionária, as presentes composições podem ser úteis em equipamentos tais como refrigeradores domésticos, máquinas de gelo, geladeiras e congeladores de expositores e de autoserviço, e em sistemas de supermercados.

[0015] Quando utilizadas como refrigerantes, as combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas da presente invenção irão tipicamente incluir lubrificantes de refrigeração, isto é, aqueles lubrificantes adequados para uso com aparelhos de refrigeração, ares condicionados ou bombas térmicas. Entre estes lubrificantes estão os convencionalmente usados em aparelhos de refrigeração por compressão, que utilizam refrigerantes de clorofluorocarbonetos. Esses lubrificantes e as suas propriedades são discutidos no Manual de ASHRAE de 1990, "Refrigeration Systems and Applications", capítulo 8, intitulado "Lubricants in Refrigeration Systems". Os lubrificantes da presente invenção podem compreender os comumente conhecidos como "óleos minerais" na área da lubrificação da refrigeração por compressão. Os óleos minerais compreendem parafinas (isto é, hidrocarbonetos saturados de cadeia carbonada linear e ramificada),

naftenos (isto é, parafinas cíclicas) e compostos aromáticos (isto é, hidrocarbonetos cíclicos insaturados, contendo um ou mais anéis caracterizados por ligações duplas alternadas). Os lubrificantes da presente invenção compreendem ainda os comumente conhecidos como "óleos sintéticos" na área da lubrificação da refrigeração por compressão. Os óleos sintéticos compreendem alquilarilas (isto é, alquilbenzenos lineares e ramificados), parafinas sintéticas e naftenos, e poli(alfaolefinas). Os lubrificantes da presente invenção compreendem ainda os que foram concebidos para uso com refrigerantes de hidrofluorcarbonetos e que são miscíveis com refrigerantes da presente invenção sob condições operacionais de aparelhos de refrigeração por compressão, ar condicionado ou bombas térmicas. Esses lubrificantes incluem, mas não se limitam a ésteres de polióis (POE) tais como o Castrol.RTM. 100 (Castrol, Reino Unido), polialquilenoglicóis (PAG) tais como RL-488A da Dow (Dow Chemical, Midland, Mich.), e éteres polivinílicos (PVE). Estes lubrificantes estão prontamente disponíveis a partir de várias fontes comerciais.

[0016] Os lubrificantes da presente invenção são selecionados considerando as exigências de um determinado compressor e o ambiente ao qual o lubrificante irá estar exposto. Os aditivos para os sistemas de refrigeração habitualmente utilizados podem opcionalmente ser adicionados, tal como desejado, a composições da presente invenção de modo a aumentar a lubricidade e a estabilidade do sistema. Estes aditivos são geralmente conhecidos na

área da lubrificação de compressores para refrigeração, e incluem agentes antidesgaste, lubrificantes para pressões extremas, inibidores de corrosão e oxidação, desativadores de superfícies metálicas, agentes controladores da formação de espuma e antiespuma, detectores de fugas e outros semelhantes. Em geral, estes aditivos estão presentes apenas em pequenas quantidades em relação à composição global de lubrificantes. Eles são tipicamente utilizados a concentrações de menos de cerca de 0,1% até cerca de 3% de cada aditivo. Estes aditivos são selecionados com base nos requisitos individuais do sistema. Alguns exemplos típicos desses aditivos podem incluir, mas não se limitam a, aditivos potenciadores da lubrificação tais como alquil ou arilésteres do ácido fosfórico e de tiofosfatos. Para além disso, os dialquilditiofosfatos de metais e outros membros desta família de produtos químicos podem ser usados em composições da presente invenção. Outros aditivos antidesgaste incluem óleos de produtos naturais e aditivos de lubrificação assimétricos de polihidroxila tais como o Synergol TMS (International Lubricants).

## 2. Agentes de Sopro

[0017] As espumas termofixas tais como as espumas rígidas de poliuretano podem ser preparadas misturando, sob condições controladas, MDI, polióis, agentes de sopro e aditivos, isto é, catalisadores, tensioativos, água e retardadores de chama. Podem ser usados diferentes tipos de polióis, tipicamente em combinação com MDI polimérico, e são tipicamente pré-misturados aditivos no polioliol. A formação de uma rede estrutural vítrea homogênea altamente

reticulada é essencial para as propriedades finais da espuma resultante. Estas propriedades incluem uma boa estabilidade térmica, elevada resistência à compressão a baixa densidade, e boas propriedades de barreira.

[0018] De maneira a se alcançar simultaneamente propriedades de processamento e finais ótimas, é necessário um grande número de formulações. Uma das propriedades fundamentais da espuma rígida de poliuretano é a baixa condutividade térmica que é conseguida produzindo-se uma espuma fina e de células fechadas, da densidade necessária, utilizando água e um agente físico de cossopro. O agente físico de sopro tem de ter uma baixa condutividade térmica, uma vez que permanece nas células e contribui para o nível e estabilidade da condutividade térmica das espumas.

[0019] Para a espuma rígida de poliuretano, a reação exotérmica inicial ocorre normalmente entre um isocianato e água, levando à formação de uma amina e dióxido de carbono; a amina reage então com mais isocianato para formar poliureia. As outras reações exotérmicas fundamentais ocorrem entre um isocianato e um poliol, produzindo poliuretano e trimerização do isocianato. São selecionados catalisadores apropriados para funções específicas, tais como sopro, gelificação e trimerização, para controlar as velocidades reacionais globais e as equilibrar.

[0020] Uma vez cuidadosamente misturados o isocianato e o poliol, há normalmente um aumento de 30 vezes no volume por reação, estando a formação de células individuais relacionada com a presença de núcleos na mistura. A formação e estabilização de células estão também

relacionadas com o tensioativo certo. A estrutura polimérica rígida da espuma se torna autossustentável uma vez estabelecida a formação de uma rede suficiente.

[0021] O centro da espuma pode atingir temperaturas tão elevadas quanto 190 °C devido às reações exotérmicas; no entanto, as reações não estão completas no final do crescimento da espuma e podem continuar por muitas horas. De forma semelhante, pode levar vários dias para que o centro da espuma resfrie completamente até à temperatura ambiente.

[0022] As combinações de agentes de sopro da presente invenção podem ser utilizadas como agentes de formação de espuma para espumas de poliuretano, misturando-as em uma mistura de poliol (tipicamente referida como o lado B), formando uma espuma quando misturadas com uma mistura MDI polimérica (tipicamente referida como o lado A).

[0023] Para a produção de espumas termoplásticas, as combinações preferidas da presente invenção terão pontos de ebulição inferiores às temperaturas de fusão e/ou de transição vítrea da resina polimérica, tipicamente inferiores a cerca de 100 °C, de preferência entre cerca de -40 °C e cerca de 10 °C.

[0024] O processo para preparar um produto termoplástico à base de espuma é tal como se segue: Prepara-se uma composição polimérica formadora de espuma misturando componentes que compreendem uma composição polimérica formadora de espuma em qualquer ordem. Tipicamente, se prepara uma composição polimérica formadora de espuma por plastificação de uma resina polimérica e misturando depois

componentes de uma composição de agentes de sopro a uma pressão inicial. Um processo comum de plastificação de uma resina polimérica consiste na plastificação térmica, a qual envolve o aquecimento de uma resina polimérica o bastante para a amolecer o suficiente de modo a permitir a mistura em uma composição de agentes de sopro. Em geral, a plastificação térmica envolve o aquecimento de uma resina polimérica termoplástica perto da sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) ou acima desta, ou à temperatura de fusão ( $T_m$ ) para polímeros cristalinos.

[0025] Uma composição polimérica formadora de espuma pode conter aditivos adicionais tais como agentes de nucleação, agentes de controle de células, corantes, pigmentos, agentes de enchimento, antioxidantes, auxiliares de extrusão, agentes de estabilização, agentes antiestáticos, retardadores da chama, agentes atenuantes de IV e aditivos isoladores térmicos. Os agentes de nucleação incluem, entre outros, materiais tais como o talco, carbonato de cálcio, benzoato de sódio, e agentes químicos de sopro tais como azodicarbonamida ou bicarbonato de sódio e ácido cítrico. Agentes atenuadores de IV e aditivos isoladores térmicos incluem o negro de fumo, grafite, dióxido de silício, flocos ou pó de metais, entre outros. Os retardadores de chama podem incluir, entre outros, materiais bromados tais como o hexabromociclododecano e o bifeniléter polibromado.

[0026] Os processos para a preparação de espumas da presente invenção incluem processos descontínuos, semicontínuos e contínuos. Os processos descontínuos

envolvem a preparação de pelo menos uma parte da composição polimérica formadora de espuma em um estado armazenável, e a posterior utilização dessa parte da composição polimérica formadora de espuma em algum momento futuro para preparar uma espuma.

[0027] Um processo semicontínuo envolve a preparação de pelo menos uma parte de uma composição polimérica formadora de espuma e a expansão intermitente dessa composição polimérica formadora de espuma em uma espuma, tudo em um único processo. Por exemplo, a Pat. U.S. N° 4,323,528, aqui incorporada como referência, divulga um processo para preparar espumas de poliolefinas através de um processo de extrusão por acumulação. O processo compreende: 1) a mistura de um material termoplástico e de uma composição de agentes de sopro para formar uma composição polimérica formadora de espuma; 2) a extrusão da composição polimérica formadora de espuma para uma zona de retenção mantida a uma temperatura e pressão que não permitem que a composição polimérica formadora de espuma forme uma espuma; a zona de retenção possui uma matriz que define a abertura de um orifício para uma zona de menor pressão à qual a composição polimérica formadora de espuma forma uma espuma, e uma porta que pode ser aberta e que fecha o orifício da matriz; 3) a abertura periódica da porta, aplicando ao mesmo tempo de forma substancial pressão mecânica por meio de um carneiro móvel na composição polimérica formadora de espuma para a expulsar da zona de retenção através do orifício da matriz para a zona de menor pressão, e 4) a permissão de que a composição polimérica formadora de espuma expulsa se

expanda para formar a espuma.

[0028] Um processo contínuo envolve a formação de uma composição polimérica formadora de espuma e de seguida a expansão dessa composição polimérica formadora de espuma de maneira ininterrupta. Por exemplo, se prepara uma composição polimérica formadora de espuma em uma extrusora aquecendo uma resina polimérica para formar uma resina fundida, misturando na resina fundida uma composição de agentes de sopro a uma pressão inicial para formar uma composição polimérica formadora de espuma, extrudindo depois a composição polimérica formadora de espuma através de uma matriz para uma zona a uma pressão de formação de espuma, e deixando a composição polimérica formadora de espuma expandir em uma espuma. Desejavelmente, se resfria a composição polimérica formadora de espuma após a adição do agente de sopro e antes da extrusão através da matriz, de modo a otimizar as propriedades da espuma. Resfria-se a composição polimérica formadora de espuma, por exemplo, com permutadores de calor.

[0029] As espumas da presente invenção podem ser de qualquer forma imaginável, incluindo a forma de folha, prancha, haste, tubo, contas, ou qualquer combinação das mesmas. Incluídas na presente invenção, estão as espumas laminadas que compreendem múltiplos membros de espumas longitudinais distinguíveis, ligados uns aos outros.

[0030] Em uma outra modalidade, a presente invenção se refere a composições de agentes de sopro que compreendem as combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores como aqui



descrito, para uso na preparação de espumas. Em outras modalidades, a invenção proporciona composições formadoras de espuma, e de preferência composições de espumas de poliuretano, poliisocianato e termoplásticas tais como espumas EPS e XPS, e métodos de preparação das espumas. Nas modalidades dessas espumas, uma ou mais das combinações das presentes hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores são incluídas como agente de sopro em composições formadoras de espuma, composições essas que incluem de preferência um ou mais componente(s) adicional/adicionais capaz(es) de reagir e formar espumas nas condições adequadas para formar uma espuma ou estrutura celular. Pode ser utilizado ou adaptado qualquer um dos métodos bem conhecidos na técnica, para uso de acordo com as modalidades das espumas da presente invenção.

[0031] A presente invenção se refere ainda a um método de formação de uma espuma que compreende: (a) a adição a uma composição formadora de espuma de combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção; e (b) a reação da composição formadora de espuma sob condições eficazes para formar uma espuma.

[0032] As hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas da presente invenção incluem hidroclorofluoroolefinas  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  de cadeia aberta de fórmula geral  $C_nH_{2n-a-b}F_aCl_b$ , onde  $n=3-8$  e  $b=0-3$  e  $a=0-14$  e  $2n$  é superior a  $a+b$ , hidroclorofluoroolefinas cíclicas  $C_3$  a  $C_5$  de fórmula geral  $C_nH_{2n-2a-x-y}F_xCl_y$ , onde  $n=3, 4$  ou  $5$ ,  $x=0-7$ ,  $y=0-3$ , e  $a$  é o número de ligações duplas insaturadas,

$a=2n-2a \geq x+y$ .

[0033] O componente estabilizador das combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção compreende um ou mais captadores de radicais livres, captadores de ácidos, captadores de oxigênio, inibidores de polimerização, inibidores de corrosão, e suas combinações. Captadores de ácidos exemplificativos incluem mas não se limitam a 1,2-epoxibutano; glicidilmetiléter; óxido de d,l-limoneno; 1,2-epoxi-2,2-metilpropano e nitroalcanos tais como o nitrometano. Captadores de oxigênio exemplificativos incluem mas não se limitam a alfa-metilestireno e isopreno. Inibidores de polimerização exemplificativos incluem mas não se limitam a d,l-limoneno e isopreno.

[0034] Os compostos de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas lineares da presente invenção podem incluir HFC-1225ye, HFC-1234ze, HFC-1234yf, 1233zd, 1243zf, 1233xf, 1223za, 1223xd e materiais semelhantes, de acordo com a fórmula listada acima para compostos cíclicos e de cadeia aberta. As hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas podem existir como isômeros óticos ou isômeros geométricos diferentes. A presente invenção pretende incluir todos os isômeros geométricos e isômeros óticos, ou qualquer combinação ou mistura dos mesmos. Por exemplo, o 1,3,3,3-tetra-fluoropropeno (HFC-1234ze) pretende representar o isômero *cis*, o isômero *trans*, ou qualquer combinação ou mistura de ambos os isômeros em qualquer proporção. Um outro exemplo é o HFC-1225ye, por meio do qual se representa o isômero *cis*, o isômero *trans*,

ou qualquer combinação ou mistura de ambos os isômeros em qualquer proporção.

### 3. Propulsores de aerossóis:

[0035] Uma outra modalidade da presente invenção se refere à utilização das combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores como aqui descrito, para uso como propulsores em composições pulverizáveis. Para além disso, a presente invenção se refere a uma composição pulverizável que compreende as combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores como aqui descrito. O ingrediente ativo a ser pulverizado conjuntamente com ingredientes inertes, solventes e outros materiais, também pode estar presente em uma composição pulverizável. De preferência, a composição pulverizável é um aerossol. Materiais ativos adequados a serem pulverizados incluem, sem limitação, materiais cosméticos tais como desodorizantes, perfumes, pulverizadores para o cabelo, produtos de limpeza, e agentes de polimento, bem como materiais medicinais tais como medicações antiasmáticas e anti-halitose.

[0036] A presente invenção se refere ainda a um processo para a produção de produtos de aerossóis, que compreende a etapa de adição de combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores como aqui descrito a ingredientes ativos em um recipiente de aerossóis, em que a referida composição funciona como propulsora.

### 4. Agentes de Combate às Chamas:

[0037] Uma outra modalidade fornece métodos de extinção ou supressão de um fogo em uma aplicação por inundação total, que compreendem o fornecimento de um agente compreendendo combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção; colocação do agente em um sistema de descarga pressurizado; e descarga do agente em uma área para extinguir ou suprimir fogos nessa área. Uma outra modalidade fornece métodos de inertização de uma área para impedir um fogo ou explosão, que compreendem o fornecimento de um agente que compreende combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção; colocação do agente em um sistema de descarga pressurizado; e descarga do agente na área para impedir a ocorrência de um fogo ou explosão.

[0038] O termo "extinção" é normalmente utilizado para indicar a eliminação completa de um fogo, enquanto que "supressão" é frequentemente usada para indicar a redução, mas não necessariamente a eliminação total de um fogo ou de uma explosão. Tal como utilizado no presente documento, os termos "extinção" e "supressão" serão utilizados indistintamente. Existem quatro tipos gerais de aplicações de halocarbonetos para proteção de fogos e explosões. (1) Em aplicações de extinção e/ou supressão de fogos por inundação total, o agente é descarregado em um espaço para se conseguir uma concentração suficiente para extinguir ou suprimir um fogo existente. A utilização da inundação total inclui a proteção de espaços fechados, potencialmente

ocupados tais como, salas com computadores, bem como espaços especializados, frequentemente não ocupados tais como porões de motores de aeronaves e compartimentos de motores em veículos. (2) Em aplicações de *streaming*, o agente é aplicado diretamente sobre um fogo ou na região de um fogo. Isto é normalmente conseguido utilizando unidades portáteis ou com rodas operadas manualmente. Um segundo método, incluído como aplicação *streaming*, utiliza um sistema "localizado", que descarrega o agente na direção de um fogo a partir de uma ou mais agulhetas fixas. Os sistemas localizados podem ser ativados manual ou automaticamente. (3) Na supressão de explosões, as combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção são descarregadas para suprimir uma explosão que já se iniciou. O termo "supressão" é normalmente utilizado nesta aplicação porque a explosão é normalmente autolimitante. No entanto, o uso deste termo não implica necessariamente que a explosão não seja extinta pelo agente. Nesta aplicação, se utiliza normalmente um detector para detectar uma bola de fogo em expansão de uma explosão, e o agente é descarregado rapidamente para suprimir a explosão. A supressão de uma explosão é utilizada em primeiro lugar, mas não unicamente, em aplicações de defesa. (4) Em inertização, as combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção são descarregadas em um espaço para impedir o início de uma explosão ou de um fogo. Frequentemente, é utilizado um sistema semelhante ou

idêntico ao usado para a extinção ou supressão de fogos por inundação total. Normalmente, é detectada a presença de uma condição perigosa (por exemplo, concentrações perigosas de gases inflamáveis ou explosivos), e as combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção são então descarregadas para impedir a ocorrência de explosão ou fogo até que a condição possa ser solucionada.

[0039] O método de extinção pode ser levado a cabo introduzindo a composição em uma área delimitada que circunda um fogo. Pode ser utilizado qualquer um dos métodos conhecidos de introdução, desde que sejam doseadas quantidades apropriadas da composição para o interior da área delimitada em intervalos apropriados. Por exemplo, uma composição pode ser introduzida por *streaming*, p. ex. usando equipamento de extinção de fogos convencional portátil (ou fixo); por nebulização; ou por inundação, p. ex., liberando (usando tubagem, válvulas e controles apropriados) a composição em uma área delimitada que circunda um fogo. A composição pode opcionalmente ser combinada com um propulsor inerte, p. ex., nitrogênio, argônio, produtos de decomposição de polímeros de glicidilazida ou dióxido de carbono, para aumentar a taxa de descarga da composição do equipamento de *streaming* ou inundação utilizado.

[0040] De preferência, o processo de extinção envolve a introdução de combinações de hidrofluoroolefinas e/ou hidroclorofluoroolefinas com estabilizadores da presente invenção em um fogo ou chama em uma quantidade suficiente

para extinguir o fogo ou a chama. Um perito na área reconhecerá que a quantidade de supressor de chama necessária para extinguir um determinado fogo dependerá da sua natureza e grau do risco. Quando o supressor de chama for para ser introduzido por inundação, queimador tipo copo, os dados de teste são úteis na determinação da quantidade ou concentração do supressor de chama necessária para extinguir um determinado tipo e dimensão de fogo.

#### 5. Solvente:

[0041] As hidroclorofluoroolefinas e/ou hidrofluoroolefinas ideais, adequadas para aplicações como solventes, devem ter um ponto de ebulição entre cerca de 10 e 60 °C. O produto deve ser quimicamente estável em contato com metais, e resistente a expansão por exposição a vários plásticos tais como acrilonitrila butadieno estireno, PVC, tereftalato de polibutileno, polietileno HD, polietileno LD, metacrilato de polimetila, polietileno, poliestireno de alto impacto, cristais de poliestireno, poliestireno 1160, polipropileno, poliamida 11, policarbonato, fluoreto de polivinilideno, amida em bloco de poliéter; ou material elastomérico tal como estireno-butadieno 6510, etileno-propileno EP710, nitrila hidrogenada 7DT1566, policloropreno N658, poliacrilatos DA 65, hiplalon DH70, fluorocarboneto df, nitrila PB701, silicone SL1002, poliisopreno-polibutadieno c6514, Teflon® 62945R.

#### **EXEMPLOS**

Exemplos 1-4: Estabilidade de 1234ze, 1233zd, 1243zf e F1233xf como agentes de sopro na formulação de PUR

[0042] A espuma foi preparada com um pequeno dispensador

de poliuretano que consiste em dois cilindros pressurizados, um para o lado A de metilenodifenildiisocianato (MDI) e um para o lado B (misturas de polióis). A pressão nos cilindros pôde ser ajustada por meio de reguladores. As misturas do lado B foram pré-misturadas e depois carregadas nos cilindros pressurizados. Os agentes de sopro foram então adicionados ao cilindro do lado B e misturados cuidadosamente. Os cilindros foram ligados a uma pistola dispensadora equipada com um misturador estático. As pressões de ambos os cilindros foram ajustadas de modo a que se conseguisse alcançar a proporção desejada dos lados A e B. As formulações testadas (todas com um Índice Iso de 110) continham Rubinato M, um metilenodifenildiisocianato (MDI) polimérico disponível na empresa Huntsman; Jeffol SG-360 e R-425-X, polióis da Huntsman; TEAP-265, um poliol da Empresa Carpenter; Tegostab B 8465, um tensioativo disponível na Evonik-Degussa; Jeffcat TD33A e ZR-70, catalisadores disponíveis na Huntsman; NP 9.5, um agente de compatibilização disponível na Huntsman. O nível total de agente de sopro foi de 26,0 mL/g. A Tabela 1 resume as formulações do estudo.

Tabela 1: Combinações do lado B e do lado A utilizadas na preparação de espuma de PUR

Formulação (%)	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
Jeffol SG-360	15,10	15,45	14,77	14,77
Jeffol R-425-X	4,31	4,41	4,22	4,22



TEAP-265	8,63	8,83	8,44	8,44
DEG	2,16	2,21	2,11	2,11
Jeffcat TD33A	0,23	0,23	0,23	0,23
Jeffcat ZR70	0,23	0,23	0,23	0,23
NP 0.5	6,50	6,50	6,50	6,50
Água	0,42	0,42	0,42	0,42
HFO-1234ze	10,57	0	0	0
HFO-1243zf	0	8,92	0	0
HCFO-1223zd	0	0	12,11	0
HCFO-1233xf	0	0	0	12,11
Rubinato M	50,95	51,89	50,08	50,08
A/B	1,04	1,08	1,02	1,06

[0043] Os gases nas células das espumas preparadas utilizando as definições na Tabela 1, foram analisados esmagando um pedaço de espuma no interior de uma seringa estanque a gases e analisando o gás. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: Análise dos Gases das Espumas

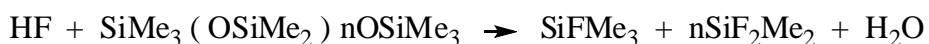
% de Agentes de Sopro	Exemplo 1		Exemplo 2		Exemplo 3		Exemplo 4	
	Antes <sup>1</sup>	Depois <sup>2</sup>	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
1234ze	99,96%	99,66%			5090	4014	138	13,7
1233zd					99,2%	99,2%	20	
1243zf			99,96%	99,91%			173	
1233xf							99,95%	99,95%
Trifluoro-propino						27,5		43,5
SiMe <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		2336		0		6		0
SiMe <sub>3</sub> F		239		63		0		0

outros				0,04				
--------	--	--	--	------	--	--	--	--

1. Indica a % de pureza do material de partida. O produto pode conter outras impurezas expressas em PPM

2. Indica a % de pureza do material de partida após a preparação da espuma.

[0044] Os dados na Tabela 2 mostram que o composto 1234ze sofreu degradação significativa durante o processo de preparação da espuma de PUR. O nível de degradação é aproximadamente de 2336 ppm, tal como mostrado pela formação de difluorodimetilsilano e fluorotrimetilsilano. A presença destes coprodutos resulta da eliminação de HF e na formação de trifluoropropino. O HF produzido no processo reage com o tensioativo de silicone, presente na formulação do lado B, para produzir os dois produtos de silano, difluorodimetilsilano e fluorotrimetilsilano.



[0045] Os dados na Tabela 2 mostram que o composto 1234ze é mais instável do que o 1233zd e 1243zf durante o processo de preparação da espuma de PUR. Isto também é confirmado pelos dados no Exemplo 3, que mostram que apenas o nível de 5090 ppm da impureza 1234ze em 1233zd diminuiu para 4041 ppm. Esta redução apareceu sob a forma de 27,5 de trifluoropropino. Do mesmo modo, no caso de 1233xf, apenas os 138 ppm de 1234ze diminuíram para 13,7 ppm. Esta redução apareceu sob a forma de 43,5 ppm de trifluoropropino.

Exemplo 5: Estabilidade de 1234ze em Espuma de PUR.

[0046] O Exemplo 2 pôde ser repetido com a adição de 200 ppm dos vários estabilizadores listados na Tabela 3 para a

formulação do lado B e HFO 1234ze, utilizada como agente de sopro de espuma. A Tabela 3 resume a formação esperada dos coprodutos de silano, o que evidencia a degradação de 1234ze.

Tabela 3: Efeito de Estabilizadores na Espuma de PUR, e do Agente de Sopro HFO 1234ze

Estabilizador (200 ppm)	Coprodutos de Silano (ppm)
Nenhum	2500
$\alpha$ -metilestireno	<<100
Nitrometano	<<100
1,2-epoxibutano	<<100
Glicidilmetiléter	<<100
isopreno	<<200

[0047] Esperar-se-ia que os dados mostrassem que o nível de degradação diminuiu substancialmente de 2500 ppm de  $\text{SiF}_2\text{Me}_2$  e  $\text{SiFMe}_3$  para muito menos de 100 ppm dos compostos de silano.

Exemplos 6-7: Estabilidade de 1243zf e 1234ze em Espuma de Poliestireno (XPS)

[0048] A estabilidade destes agentes de sopro foi investigada em uma autoclave na presença de esferas de poliestireno e outros aditivos que mimetizam o processo de preparação de espuma de XPS.

[0049] Adicionou-se a uma autoclave: resina de poliestireno de uso geral (MFI = 11,0 g/10 min.), concentrado de talco (50% de talco em poliestireno), água e retardador de chamas (fosfato de tris(2-cloroetila)). A autoclave foi então selada e carregada com a

hidrofluoroolefina a ser testada. Correu-se um “branco” sem a adição de qualquer hidrofluoroolefina e sobrepressurização a 30 psig com nitrogênio para permitir a amostragem da fase gasosa após envelhecimento. A Tabela 4 resume as formulações testadas usando 1243zf (exemplo 6) e 1234ze (exemplo 7) como agentes de sopro. A fase de vapor na autoclave foi analisada através de cromatografia gasosa após envelhecimento durante 24 horas a 140 °C. A Tabela 5 resume os resultados dos testes de envelhecimento.

Tabela 4: Formulações de HFO 1234zf e 1234ze em XPS<sup>1</sup>

Exemplo	Poliéstero (gramas)	Talco (gramas)	Água (gramas)	Retardador de Chamas (gramas)	1234xf (gramas)	1234ze (gramas)
Branco	73,51	3,01	1,54	1,52	0	0
HFO1243zf	73,52	3,01	1,51	1,52	8	0
HFO1234ze	73,51	3,01	1,51	1,50	0	10

Tabela 5: Análise do Vapor

	HFO-1243zf		HFO-1234ze	
	Original	Após Envelhecimento	Original	Após Envelhecimento
HFO	99,96	99,96	99,963	99,533
3,3,3- trifluoropropino	/	/	0,028	0,233
HFC-245fa	/	/	0	0,097

[0050] A análise do vapor do exemplo 5 usando HFO 1243zf não mostrou qualquer diferença significativa na composição do vapor antes e após envelhecimento, e a pureza de HFO 1243zf permaneceu em 99,96%.

[0051] A Tabela 5 mostra a análise do vapor do exemplo

6, em que são liberados 3,3,3-trifluoropropino e HFC-245fa através da desidrofluoração e hidrofluoração de HFO-1234ze respectivamente.

Exemplo 8: Efeito de Estabilizadores na Degradação de 1234ze em Espumas de XPS

[0052] O Exemplo 7 com 1234ze pôde ser repetido na presença de 200 ppm de vários estabilizadores. O nível de degradação esperar-se-ia que fosse significativamente reduzido, tal como evidenciado por uma diminuição na formação de trifluoropropino de aproximadamente 2300 ppm para muito menos de 100 ppm. A Tabela 6 resume os resultados esperados.

Tabela 6: Efeito de inibidores na estabilização de 1234ze nas formulações de XPS

Estabilizador (200 ppm)	Trifluoropropino
Nenhum	2300
$\alpha$ -metilestireno	<<100
Nitrometano	<<100
1,2-epoxibutano	<<100
Glicidilmetiléter	<<100
isopreno	<<200

Exemplos 9 a 19

[0053] Envelheceu-se E-1233zd e 0,1% em peso dos estabilizadores definidos na Tabela 8 contidos em autoclaves durante 10 dias @ 150 °C, e de seguida se analisou por Cromatografia Gasosa para quantificar a quantidade de Z-1233zd. Os dados na Tabela 7 correspondem à média de testes em duplicado.

Tabela 7: Efeito de Estabilizadores em 1233zd

		% em peso de Z-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno	% em peso de E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno
Exemplo 9	Material não envelhecido	<0,05	>99,95
Exemplo 10	sem estabilizador	4,4	95,6
Exemplo 11	nitrometano	3,8	96,2
Exemplo 12	1,2-epoxibutano	2,3	97,7
Exemplo 13	Imidazol	1,6	98,4
Exemplo 14	limoneno	1,55	98,45
Exemplo 15	alfa-metilestireno	<0,05	>99,95
Exemplo 16	óxido de limoneno	<0,05	>99,95
Exemplo 17	p-metoxifenol	<0,05	>99,95
Exemplo 18	4- <i>tert</i> -butilcatecol	<0,05	>99,95
Exemplo 19	2,6-di- <i>tert</i> -butilfenol	<0,05	>99,95

[0054] Os dados na Tabela 7 mostram que captadores de radicais constituídos por um anel benzênico com uma substituição insaturada ou -OH impediram a degradação de E-1233zd neste teste de envelhecimento acelerado, isto é,

estabilizaram a combinação. O Exemplo 10 mostra que sem qualquer estabilizador, se formam mais de 4,4% em peso de impurezas com o envelhecimento. Os Exemplos 16-19 mostram que quando foi adicionado ao E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno um estabilizador compreendendo um anel benzênico com uma substituição insaturada ou -OH, o nível de impurezas após envelhecimento foi inferior a 0,05% em peso.

[0055] Embora a presente invenção tenha sido descrita relativamente a modalidades particulares da mesma, é evidente que diversas outras formas e modificações desta invenção serão óbvias para os peritos na técnica. As reivindicações anexas e esta invenção devem ser entendidas em geral como cobrindo todas essas formas e modificações óbvias que se enquadram dentro do verdadeiro espírito e escopo da presente invenção.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Combinação de hidroclorofluoroolefinas e hidrofluoroolefinas estabilizadas **caracterizada pelo fato de** compreender uma hidroclorofluoroolefina selecionada do grupo que consiste em E-1233zd ( $\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$ ), 1233xf ( $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$ ) e suas misturas, e um estabilizador consistindo em um anel benzênico substituído com um grupo insaturado ou -OH, selecionado do grupo que consiste em óxido de limoneno, *p*-metoxifenol, 4-*tert*-butilcatecol, 2,6-di-*tert*-butilfenol e suas misturas.

2. Combinação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo fato de** o referido estabilizador estar presente em uma quantidade de 1 a 50.000 ppm.

3. Combinação, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo fato de** o referido estabilizador estar presente em uma quantidade de cerca de 100 a 1.000 ppm.

4. Combinação, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada pelo fato de** o referido estabilizador estar presente em uma quantidade de 1 a 50.000 ppm.

5. A combinação de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada pelo fato de** o referido estabilizador estar presente em uma quantidade de 100 a 1.000 ppm.

6. A combinação de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada pelo fato de** menos de 0,1% em peso de Z-1233zd formar, por envelhecimento, E-1233zd e o referido estabilizador durante 24 horas a 140 °C.

7. Composição de fluido de transferência de calor **caracterizada pelo fato de** compreender uma hidroclorofluoroolefina selecionada do grupo que consiste



em E-1233zd ( $\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$ ), 1233xf ( $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$ ) e suas misturas, e um estabilizador consistindo em um anel benzênico substituído com um grupo insaturado ou -OH, selecionado do grupo que consiste em óxido de limoneno, *p*-metoxifenol, 4-*tert*-butilcatecol, 2,6-di-*tert*-butilfenol e suas misturas.