



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 248 648**

⑤① Int. Cl.?: **C08J 9/14**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **03001742 .0**

⑧⑥ Fecha de presentación : **15.05.1999**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1310520**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2003**

⑤④ Título: **Composición de agente propulsor para la producción de materiales sintéticos termoplásticos esponjados.**

③⑩ Prioridad: **22.05.1998 DE 198 22 944**
22.05.1998 DE 198 22 945

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2006

⑦③ Titular/es: **Solvay Fluor GmbH**
Hans-Böckler-Allee 20
30173 Hannover, DE

⑦② Inventor/es: **Krücke, Werner y**
Zipfel, Lothar

⑦④ Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

ES 2 248 648 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 248 648 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de agente propulsor para la producción de materiales sintéticos termoplásticos esponjados.

5 La invención se refiere a una composición de agente propulsor para la producción de espumas de poliuretano y de materiales sintéticos termoplásticos esponjados.

Los materiales esponjados de poliuretano se emplean como materiales de construcción aislantes del calor o amortiguadores de los ruidos. En el documento WO 96/14354 se da a conocer la producción de espumas de poliuretano de uno o de varios componentes con agentes propulsores a base de CO₂ licuado.

15 Materiales sintéticos termoplásticos esponjados pueden emplearse, por ejemplo, en forma de planchas, como pieza constructiva aislante del calor o de los ruidos. El documento US-A 5.276.063 da a conocer un procedimiento para la preparación de polímeros alquencil-aromáticos extrudidos y de celdillas cerradas, con utilización de una mezcla de agentes propulsores, que prevé 1,1-difluoroetano así como otro agente propulsor con escasa presión de vapor y solubilidad todavía más elevada en el polímero fundido. Polímeros alquencil-aromáticos adecuados son, por ejemplo, polímeros de estireno, alfa-metilestireno, etilestireno, vinilbenceno, viniltolueno, cloroestireno y bromoestireno. Estos polímeros pueden presentar, en caso deseado, copolímeros tales como ácido acrílico, acrilonitrilo o butadieno. El documento US-A 5.204.169 da a conocer la preparación de polímeros termoplásticos esponjados tales como poliestireno, utilizando hidrocarburos polifluorados con 2 átomos de C. El material esponjado se adecua particularmente para el envasado de alimentos. El documento EP-A-0 436 847 da a conocer la producción de cuerpos moldeados termoplásticos esponjados a base de resinas de polifenilén-éter. Como agentes propulsores se aconsejan hidrocarburos. Como útiles se mencionan también hidrocarburos halogenados con 1 ó 2 átomos de carbono. El documento EP-A-0 842 972 da a conocer el uso de polifluoroalcanos y sus mezclas como agente propulsor para la producción de materiales esponjados. De este documento no se pueden deducir datos de la composición cuantitativa de estas mezclas. El documento EP-A-0 952 177 da a conocer un procedimiento para la producción de resinas fenólicas esponjadas, utilizando una mezcla de agente propulsor que contiene pentafluoropropano e hidrocarburos clorados.

30 Es misión de la presente invención indicar un procedimiento para la producción de materiales esponjados duros de poliuretano mediante un agente propulsor seleccionado, nuevo y ventajoso. Es misión de la presente invención, además, indicar un procedimiento para la producción de materiales sintéticos termoplásticos esponjados mediante un agente propulsor nuevo y ventajoso. Estos problemas se resuelven mediante la composición de agente propulsor, así como su uso conforme a la presente invención.

35 El punto de partida fue el reconocimiento sorprendente de que 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), en mezcla con 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y eventualmente con determinados otros agentes propulsores, proporciona una composición muy bien adecuada para la producción de materiales esponjados de poliuretano y materiales sintéticos termoplásticos esponjados.

40 El procedimiento para la producción de materiales esponjados de poliuretano y de materiales sintéticos termoplásticos esponjados con ayuda de un agente propulsor prevé que, conforme a la invención, como agente propulsor se utilice una composición que contenga o se componga de a) 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y, eventualmente, b) al menos otro agente propulsor seleccionado del grupo que abarca hidrocarburos alifáticos de bajo punto de fusión, éteres y éteres halogenados, difluorometano (HFC-32); difluoroetano, preferiblemente 1,1-difluoroetano (HFC-152a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); hexafluoropropano, preferiblemente 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) ó 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa); y heptafluoropropano, preferiblemente 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea).

50 De acuerdo con la invención se utiliza un agente propulsor que contiene o se compone de < 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y > 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. Eventualmente, la composición de agente propulsor puede contener adicionalmente al menos uno de los agentes propulsores mencionados en el apartado b).

55 La expresión "hidrocarburos alifáticos de bajo punto de fusión, éteres y éteres halogenados" significa compuestos con un punto de ebullición por debajo de 70°C, preferiblemente por debajo de 55°C. Hidrocarburos adecuados son aquellos con 2 a 6 átomos de C, por ejemplo etano, propano, butano, pentano y hexano, así como sus mezclas. En este caso, pueden emplearse compuestos puros en cuanto a los isómeros o mezclas de diferentes isómeros. Por "butano" se entienden mezclas de n-butano e i-butano. Mezclas de este tipo son usuales en el comercio. También se puede utilizar n-butano o i-butano puro o su mezcla en composición arbitraria, pero es muy caro. Lo análogo se cumple para homólogos superiores, tal como pentano, etc.

65 Las composiciones de agentes propulsores conformes a la invención contienen o se componen de < 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, en particular 1 a 50% en peso, y > 50% en peso, en particular 50 a 99% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. En una forma de realización preferida, las composiciones de agentes propulsores contienen al menos 5% en peso, en particular al menos 10% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.

Bien adecuadas son también composiciones de agentes propulsores que, adicionalmente a HFC-365mfc y HFC-245fa, contienen uno o varios de los agentes propulsores indicados anteriormente en el apartado b), tales como hi-

ES 2 248 648 T3

drocarburos fluorados o hidrocarburos y dióxido de carbono licuado. Preferiblemente, entonces están contenidos en la composición de agente propulsor 2 a 50% en peso de CO₂. Además, la composición de agente propulsor puede contener todavía hasta 30% en peso de aditivos que modifican las propiedades del material sintético a preparar.

5 Como aditivos pueden estar contenidos, por ejemplo, agentes ignífugantes.

A los agentes ignífugantes utilizables de forma extraordinariamente buena pertenecen, por ejemplo, agentes ignífugantes reactivos tales como polioles bromados. Son asimismo adecuados agentes ignífugantes a base de compuestos de fósforo orgánicos, por ejemplos ésteres-fosfato y ésteres-fosfonato. Éstos presentan grupos orgánicos que también pueden estar sustituidos con uno o varios átomos de halógeno. Los grupos orgánicos pueden presentar un carácter alifático o aromático. Son muy bien adecuados ésteres-fosfato y ésteres-fosfonato que están sustituidos con tres grupos alquilo C1-C6 que pueden presentar uno o dos átomos de halógeno, por ejemplo fosfato de triscloroisopropilo, fosfato de triscloroetilo, fosfato de triscloropropilo, fosfato de dimetiletilo, fosfato de trisdicloroisopropilo, fosfonato de dimetilmetilo, preferiblemente fosfato de triscloropropilo.

15 Una forma de realización del uso de la composición de agente propulsor para la producción de espumas duras de poliuretano prevé, si están contenidos 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); pero no está contenido CO₂, hidrocarburos alifáticos de bajo punto de fusión, eventualmente halogenados, éteres o éteres halogenados, la composición de agente propulsor contiene o se compone de menos de 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y más de 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

20 La cantidad efectiva de composición de agente propulsor que se emplea en el procedimiento de acuerdo con la invención puede determinarse mediante sencillos ensayos manuales. Ventajosamente, la composición de agente propulsor se emplea en una cantidad de 1 a 50% en peso, referido a la mezcla total de material sintético a esponjar o de los productos previos (poliol, isocianato, coadyuvante) y composición de agente propulsor.

La producción de materiales esponjados y los materiales básicos utilizables para ello y el tipo de la producción de espuma se dan a conocer en la solicitud de patente europea EP-A-0 381 986; en "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ª edición, tomo A21, páginas 665-680; las solicitudes de patente internacionales WO 92/00345, 96/30439, 96/14354 y la memoria de publicación alemana DE 44 22 714 A1. Se emplean poliisocianatos, por ejemplo con 2 a 4 grupos isocianato.

30 Los materiales esponjados presentan un radical hidrocarbonado alifático con hasta 18 átomos de C, un radical hidrocarbonado cicloalifático con hasta 15 átomos de C, un radical hidrocarbonado aromático con 6 a 15 átomos de C o un radical hidrocarbonado aralifático con 8 a 15 átomos de C. Materiales de partida particularmente preferidos desde un punto de vista técnico son, por ejemplo, diisocianato de difenilmetano, isocianato de polimetilenoipolifenilo y sus mezclas. También pueden emplearse los denominados "poliisocianatos modificados" que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret.

40 Otros componentes de partida son compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos. Se trata, en particular, de compuestos con un peso molecular de 400 a 10.000 que presentan preferiblemente 2 a 8 grupos hidroxilo y, además, pueden presentar grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo.

Eventualmente, pueden utilizarse conjuntamente otros coadyuvantes y aditivos. Por ejemplo, adicionalmente se pueden utilizar agentes propulsores químicos tales como agua u otras sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agente propulsor físico. Se pueden emplear también catalizadores tales como, por ejemplo, aminas terciarias tales como dimetilciclohexilamina, y/o compuestos metálicos orgánicos. Se pueden emplear aditivos tensioactivos tales como emulsionantes o estabilizadores de la espuma, por ejemplo copolímeros de siloxano-poliéter, retardadores de la reacción, reguladores de las celdillas tales como parafinas, alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, pigmentos, colorantes, agentes ignífugantes tales como ésteres fosfato o ésteres fosfonato tales como, por ejemplo, fosfato de triscloroisopropilo. Se pueden emplear, además, estabilizadores frente a influencias de envejecimiento y climatológicas, plastificantes, materiales de carga, colorantes, antiestáticos, agentes nucleizantes, sustancias reguladoras de los poros o sustancias activas con actividad biocida.

55 Catalizadores bien adecuados están citados, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 96/14354. A ellos pertenecen aminas orgánicas, amino-alcoholes y aminoéteres tales como compuestos de morfina, por ejemplo dimetilciclohexilamina, dietanolamina, 2-dimetilaminoetil-3-dimetilaminopropiléter, 2-dimetilaminoetil-éter, 2,2-dimorfolinodietiléter, N,N-dimetilaminoetilmorfolina, N-dimetilmorfolina. También se pueden utilizar como catalizador compuestos metalorgánicos tales como, por ejemplo, compuestos de estaño, cobalto o hierro. Se puede emplear, por ejemplo, dioctoato de estaño, naftenato de cobalto, dilaureato de dibutilestaño y acetnilacetato de hierro.

60 Los agentes propulsores pueden contener coadyuvantes y aditivos tales como agua, uno o varios catalizadores, agentes ignífugantes, emulsionantes, estabilizadores de la espuma, aglutinantes, agentes reticulantes, estabilizadores UV, agentes nucleizantes y, eventualmente, otros gases propulsores. El agente propulsor puede añadirse, por ejemplo, a los propolímeros a base de polioliol y poliisocianato o diisocianato, que luego se esponjan.

Primeramente, es ventajoso en el uso de los agentes propulsores de acuerdo con la invención que la composición de agentes propulsores empleada posea favorables propiedades con relación a ODP, GWP y fotoesmog. Comparado con

ES 2 248 648 T3

materiales esponjados de poliuretano, que han sido producidos con hidrocarburos puros como agentes propulsores, los materiales esponjados producidos según la invención se caracterizan por un mejor índice de conductividad térmica.

Una ventaja particular de los materiales esponjados duros de poliuretano, producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención, se manifiesta a temperaturas más bajas, la mayoría de los casos por debajo de aproximadamente 15°C. De manera sorprendente, estos materiales esponjados duros de poliuretano poseen no sólo un índice de conductividad térmica más favorable (es decir la transición térmica es menor) que los materiales esponjados que se produjeron a partir de hidrocarburos puros, sino que incluso con respecto a materiales esponjados que fueron producidos con pentafluorobutano puro (HFC-365 mfc), el índice de conductividad térmica es menor. En materiales esponjados duros de poliuretano ampliamente de celdillas cerradas, que contienen o se componen de mezclas de agentes propulsores que presentan pentafluorobutano, preferiblemente 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, se hace perceptible en relación con el índice de conductividad térmica, es decir la capacidad de aislamiento térmico, un efecto sinérgico de las mezclas de agentes propulsores utilizadas. Los materiales esponjados duros de poliuretano, obtenibles con utilización de pentafluorobutano, preferiblemente HFC-365mfc, y pentafluoropropano, preferiblemente HFC-245fa, se adecuan, como consecuencia de ello, particularmente bien para el aislamiento frente al frío en un intervalo de temperaturas por debajo de aproximadamente 15°C.

En lo que sigue se explica adicionalmente la producción de espumas termoplásticas.

Con las composiciones de agentes propulsores de acuerdo con la invención se pueden esponjar, por ejemplo, los materiales sintéticos termoplásticos mencionados en las patentes de EE.UU. 5.204.169 y 5.276.063 antes mencionadas, a base de compuestos alquénil-aromáticos polímeros y los materiales sintéticos termoplásticos mencionados en el documento EP-A-0 436 847, que se basan en compuestos de polifenilenoéter. También se pueden esponjar materiales sintéticos termoplásticos a base de polietileno, poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poli(tereftalato de etileno) (PET) y polipropileno. De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean materiales sintéticos termoplásticos a esponjar a base de poliestireno, polietileno y polipropileno. Es muy particularmente preferido emplear poliestireno como material sintético termoplástico.

Una forma de realización del uso de acuerdo con la invención de la composición de agentes propulsores para la producción de materiales sintéticos a base de poliestireno o polietileno prevé que si en la composición de agentes propulsores están contenidos HFC-365mfc y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-254fa), pero no está contenido CO₂, la composición de agentes propulsores contiene o se compone de menos de 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y más de 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. La misma condición se cumple también para esta forma de realización, siempre que no esté contenido ningún otro agente propulsor del grupo de los hidrocarburos de bajo punto de ebullición, eventualmente halogenados, cloro y éteres halogenados. En relación con agentes propulsores preferidos, son válidas las explicaciones antes dadas para espumas de PU.

Ventajosamente, la composición de agentes propulsores se emplea en una cantidad de 1 a 30% en peso, referido a la mezcla total a base de material sintético termoplástico a esponjar y composición de agentes propulsores.

Otro objeto de la presente invención es una composición de agentes propulsores que se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención. Ésta contiene o se compone de a) pentafluorobutano, preferiblemente 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y pentafluoropropano, preferiblemente 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y, eventualmente, b) al menos otro agente propulsor seleccionado del grupo que abarca hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición, éteres y éteres halogenados; difluorometano (HFC-32); difluoroetano, preferiblemente 1,1-difluoroetano (HFC-152a); hexafluoropropano, preferiblemente 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236a) ó 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa); y heptafluoropropano, preferiblemente 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea). Una composición preferida contiene o se compone de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). Esta composición contiene < 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc).

La composición de agentes propulsores conforme a la invención puede contener también, además, 2 a 50% en peso de dióxido de carbono licuado.

Una forma de realización de la composición de agentes propulsores prevé que, si están contenidos 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), pero no está contenido CO₂, la composición de agentes propulsores contiene o se compone de menos de 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y más de 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. La misma medida sirve también para esta forma de realización, siempre que no esté contenido otro agente propulsor del grupo de hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición, éteres y éteres halogenados.

Otro objeto de la invención son materiales sintéticos esponjados, en esencia de celdillas cerradas, que están caracterizados por un contenido de la composición de agentes propulsores de acuerdo con la invención en las celdillas. En particular, se trata de materiales sintéticos termoplásticos esponjados, en esencia de celdillas cerradas, preferiblemente a base de poliestireno, polietileno, polipropileno, PVC o PET, en particular poliestireno, exceptuadas resinas fenólicas.

ES 2 248 648 T3

Los materiales esponjados termoplásticos, obtenibles con las composiciones de agentes propulsores de acuerdo con la invención, presentan la ventaja de que, comparados con la utilización de, por ejemplo, HFC-134a como agente propulsor, presentan un conjunto de celdillas cerradas mejorado. En el caso de poliestireno, se puede comprobar una capacidad de elaboración mejorada de la masa fundida de poliestireno en comparación con la utilización general de HFC-134a. Los agentes propulsores de acuerdo con la invención presentan una solubilidad suficiente. Los agentes propulsores de acuerdo con la invención no tienen ningún ODP y tienen un escaso GWP. La influencia sobre la formación de fotoesmog es extremadamente escasa.

Una ventaja particular de los materiales esponjados duros de acuerdo con la invención son propiedades mejoradas en relación con la conductividad térmica. En las celdillas del material esponjado está presente un contenido residual incrementado de agente propulsor, comparado con el empleo único de HFC-134a, HFC-152a y HFC-32 como agentes propulsores.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 248 648 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de agentes propulsores que contiene o se compone de < 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y > 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa).
- 10 2. Composición de agentes propulsores según la reivindicación 1, **caracterizada** porque contiene o se compone de 1 a < 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 99 a > 50% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa).
- 15 3. Composición de agentes propulsores según la reivindicación 2, **caracterizada** porque contiene al menos 5% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano
- 20 4. Composición de agentes propulsores según la reivindicación 3, **caracterizada** porque contiene al menos 10% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano
- 25 5. Composición de agentes propulsores según una de las reivindicaciones 1 y 4, **caracterizada** porque contiene 2 a 50% en peso de CO₂.
- 30 6. Composición de agentes propulsores según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque contiene hasta 30% en peso de coadyuvantes y aditivos, por ejemplo plastificantes o agentes ignífugantes.
- 35 7. Uso de una composición de agentes propulsores según las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de espumas de poliuretano y de materiales sintéticos termoplásticos esponjados.
- 40 8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado** porque como material sintético termoplástico se emplea poliestireno, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo) o poli(tereftalato de etileno).
- 45 9. Uso según la reivindicación 7, para la producción de materiales esponjados de poliuretano.
- 50
- 55
- 60
- 65