(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 322 039**

(51) Int. CI.:

C08J 9/14 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2002 PCT/EP2002/04185**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2002 WO02092676**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2002 E 02730162 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **22.02.2017 EP 1401930**

(54) Título: **Mezcla previa no combustible de poliésteres de poliol y/o poliéteres de poliol para la producción de materiales expandidos**

(30) Prioridad:

16.05.2001 DE 10123604

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
18.07.2017

(73) Titular/es:

SOLVAY FLUOR GMBH (100.0%)
Hans-Böckler-Allee 20
30173 Hannover, DE

(72) Inventor/es:

ZIPFEL, LOTHAR;
BÖRNER, KARSTEN y
RECKE, DIERK-INGOLF

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Mezcla previa no combustible de poliésteres de poliol y/o poliéteres de poliol para la producción de materiales expandidos

El presente invento se refiere al uso de mezclas previas no combustibles de poliésteres de poliol y/o poliéteres de poliol para la producción de materiales expandidos, especialmente de productos de espuma de poliuretano.

Las espumas de poliuretano se producen por reacción de isocianatos con un poliol o con una mezcla de polioles en presencia de agentes propulsores, preferentemente hidrofluoroalcanos.

La memoria de publicación alemana DE19822944A1 da a conocer agentes propulsores para la producción de espumas de poliuretano. El agente propulsor contiene pentafluoropropano y/o pentafluorobutano, así como al menos otro agente propulsor. Éste se selecciona de un grupo de compuestos que eventualmente comprende hidrocarburos halogenados, éteres y halógeno éteres. Se mencionan algunos hidrocarburos fluorados, entre otros 1,1,1,2-tetrafluo-roetano,1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. Como agentes ignifugantes apropiados se mencionan, junto a polioles bromados, compuestos de fósforo orgánicos, por ejemplo ésteres fosfato y ésteresfosfonato. Éstos presentan grupos orgánicos que también pueden estar sustituidos con uno o más átomos de halógeno.

No se mencionan mezclas previas que contienen poliol, un agente propulsor y un compuesto de fósforo.

Es conocido el uso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC365mfc) como agente propulsor para la producción de materiales de espuma de poliuretano. Puesto que el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano posee un punto de inflamación por debajo de -27ºC, se le considera como líquido fácilmente inflamable y se han puesto limites a su utilización como agente propulsor. Por lo tanto, habitualmente se emplea 1,1,1,3,3-pentafluorobutano mezclado con otros hidrocarburos fluorados.

Las mezclas conocidas de agentes propulsores contienen, junto a HFC365mfc, por ejemplo, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) ó 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea) ó 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa). Estas mezclas de agentes propulsores no tienen punto de inflamación alguno y son adecuados para la producción de materiales sintéticos expandidos.

Para la producción de espuma, es igualmente conocido y habitual preparar primeramente, a partir de los diferentes ingredientes, las denominadas mezclas previas, las cuales se hacen reaccionar, después, con el isocianato. Para la producción de la mezcla previa se mezclan entre sí poliolesopoliéteres, agentes propulsores, catalizadores y, eventualmente, otros aditivos, en las cantidades necesarias. Las espumas se preparan, después, poniendo en contacto la mezcla previa con el isocianato o, respectivamente isocianatos.

Si se preparan mezclas previas utilizando las citadas mezclas de agentes propulsores puede ocurrir, sorprendentemente, que al sobrepasar una cantidad crítica de agente propulsor, todo el sistema sea catalogable como combustible en virtud del bajo punto de inflamación, aun cuando la mezcla de gases propulsores y el sistema de polioles, en sí, no sean combustibles.

La misión del invento consiste en poner a disposición el uso de una mezcla previa, estable, no combustible, para la producción de materiales expandidos, los cuales incluso con una proporción de agente propulsor superior al 4% en peso en el sistema no presenten punto de inflamación alguno.

La invención se refiere al uso para la producción de espuma de una mezcla previa no combustible que se compone de:

a) poliéter-polioles y/o poliésterpolioles,

b) 4 a 35% en peso, preferentemente 10 a 15% en peso de una mezcla binaria de agentes propulsores, conteniendo la mezcla de agentes propulsores junto a HFC365 mfc,1,1,1,2-tetrafluoroetano,1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ó 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, en donde está contenido al menos 5% en peso, preferentemente 7% en peso de HFC134a, HFC227ea o HFC245fa, y

c) 10 a 20% en peso, preferentemente 10 a 15% en peso de un compuesto de fósforo elegido de trietilfosfato o tris-cloroisopropilfosfato, que contiene almacenamiento y transporte de la mezcla previa.

A la mezcla previa se añaden, de manera conocida, otros aditivos tales como, por ejemplo, catalizador, estabilizante y de más aditivos.

La mezcla previa se pone en contacto de manera conocida con el socianato o, respectivamente, isocianatos, y se transforma en espuma.

Para la producción de las espumas de poliuretano se emplean habitualmente poliisocianatos, por ejemplo con 2 a 4 grupos isocianatos. Su producción y los productos químicos fundamentales para ello son conocidos.

Estos isocianatos presentan un radical de hidrocarburo alifático con hasta 18 átomos de C, un radical de hidrocarburo cicloalifático con hasta 15 átomos de C, un radical de hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de C o un radical de hidrocarburo aralifático con 8 a 15 átomos de C. De modo particular, los componentes de partida técnicamente preferidos son, por ejemplo, 2,4- y 2,6-toluilenodiisocianato, difenilmetanodiisocianato, polimetilenpolifenilisocianato y sus mezclas. Se pueden emplear también unos denominados poliisocianatos modificados, los cuales contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret.

Otros componentes de partida son compuestos con al menos 2 átomos de hidrógeno con capacidad de reacción frente a los isocianatos. Se trata especialmente de compuestos con un peso molecular de 400 a 10.000, los cuales presentan preferentemente 2 a 8 grupos hidroxilo, y los cuales pueden presentar, además, grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo.

Como de más sustancias coadyuvantes y aditivos, al sistema que se ha de expandir se le pueden añadir adicionalmente agentes propulsores químicos tales como agua. Se pueden emplear también catalizadores tales como, por ejemplo, aminas terciarias tal como dimetilciclohexilamina y/o compuestos organometálicos. Se pueden emplear aditivos tensioactivos tales como emulsionantes o estabilizantes de espumas, por ejemplo copolímeros de siloxanopoliéteres, retardadores de la reacción, reguladores de celdas tales como parafinas, alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, pigmentos y colorantes. Se pueden emplear, además, estabilizantes contra las influencias del envejecimiento y del clima, materiales de carga, colorantes, agentes antiestáticos, agentes de nucleización, sustancias reguladoras de los poros o principios activos biocidas.

Catalizadores bien adecuados se citan, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO96/14354. A ellos pertenecen aminas orgánicas, amino alcoholes y amino éteres tales como compuestos de morfolina, por ejemplo dimetilciclohexilamina, dietanolamina, 2-dimetilaminoetil-3-dimetilaminopropiléter, 2-dimetilaminoetiléter, 2,2-dimorfolinodietiléter, N,N-dimetilamino etilmorfolina y N-dimetilmorfolina. También son útiles como catalizadores compuestos órgano metálicos tales como, por ejemplo, compuestos de estaño, de cobalto o de hierro. Se puede emplear, por ejemplo, dioctato de estaño, naftenato de cobalto, dilaurato de dibutilo-estaño y acetato de acetonilo-hierro.

Mediante la adición de trietilfosfato o tris-cloroisopropilfosfato se modifica evidentemente el comportamiento a la disolución de los componentes, de modo que el punto de inflamación se eleva y desaparece el catalogamiento de “combustible”. Con ello es posible un almacenamiento y transporte sencillos.

Ejemplo1

Poliéterpoliol (Tercarol A350) se mezcló con 10% en peso de agente propulsor (referidos al poliol) y se determinó el punto de inflamación. Como agente propulsor se utilizó una mezcla binaria de 94% de HFC365mfc y 6% en peso de HFC227ea.

Punto de inflamación según DIN EN ISO3736:15ºC.

Ejemplos 2 a 5

Análogamente al Ejemplo 1 se preparó una mezcla previa a partir de poliéterpoliol (Tercarol A350) y 10% en peso de una mezcla binaria de agente propulsor, así como adicionalmente se añadió trietilfosfato (TEP)o tris-cloroisopropilfosfato (TCPP). El punto de inflamación se determinó según DIN EN ISO 13763. No se pudo determinar punto de inflamación alguno.

TABLA 1

Ejemplos	Mezcla de agente propulsor	Relación	Compuesto de fósforo
2	HFC 365mfc/HFC 227ea	94:6	10% en peso de TEP
3	HFC 365mfc/HFC 227ea	94:6	13% en peso deTCCP
4	HFC 365mfc/HFC 134a	93:7	15% en peso de TEP
5	HFC 365mfc/HFC 245fa	75:25	10% en peso de TEP

REIVINDICACIONES

1. Uso para la producción de productos de una mezcla previa no combustible consistente en poliéterpoliol y/o poliésterpoliol, 4 a 35% en peso de una mezcla binaria de agentes propulsores a base de a) 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y b) 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ó 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 10 a 20% en peso de un compuesto de fósforo elegido de trietilfosfato o tris-cloroisopropilfosfato, así como, en caso deseado, aditivos tales como catalizador, estabilizante y otros aditivos, que contiene almacenamiento y transporte de la mezcla previa.

2. Uso según la reivindicación 1, en donde la mezcla previa no combustible contiene 10 a 15% en peso de una mezcla binaria de agentes propulsores.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la mezcla previa no combustible contiene 10 a 15% en peso del compuesto de fósforo.

4.Uso según una de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en donde la mezcla previa no combustible se compone de poliéterpoliol y/o poliésterpoliol, 4 a 35% en peso de una mezcla binaria de agentes propulsores a base de a) 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y b) 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano ó 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 10 a 20% en peso de un compuesto de fósforo y aditivos tales como catalizador, estabilizante y otros aditivos.