

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 920**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/14** (2006.01)

**C07C 19/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04720003 .5**

96 Fecha de presentación: **12.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1606340**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2005**

54 Título: **Composiciones de hidrofluorocarburos**

30 Prioridad:

**13.03.2003 EP 03100641**

**28.04.2003 US 465979 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**02.01.2013**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**02.01.2013**

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)**

**Rue de Ransbeek, 310**

**1120 Bruxelles , BE**

72 Inventor/es:

**ZIPFEL, LOTHAR;**

**KRUECKE, WERNER;**

**BOERNER, KARSTEN;**

**DOURNEL, PIERRE y**

**RECKE, DIERK-INGOLF**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

ES 2 393 920 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de hidrofluorocarburos

5 La presente invención se refiere a composiciones de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), que son útiles como agentes expansores para espumas de polímeros.

10 Las mezclas de HFC-365mfc y HFC-245fa son adecuadas en particular para la fabricación de espumas de poliuretanos y espumas de poliuretanos modificados como espumas de poliisocianuratos. La patente de EE.UU. 6.080.799 describe, entre otros, una mezcla de agentes expansores de HFC-365mfc/HFC-245fa.

15 Se ha descubierto que en ciertos sistemas formulados para poliuretanos que contienen polioles y mezclas de HFC-365mfc y HFC-245fa, puede ser observado un punto de inflamación a pesar de la naturaleza no inflamable de los polioles y de las mezclas de HFC-365mfc y HFC-245fa, respectivamente.

Era deseable encontrar una composición de agentes expansores que no mostrara un punto de inflamación cuando fuera usada en sistemas completamente formulados y que permitiera la fabricación de espumas que muestren buenas propiedades de aislamiento sobre un amplio intervalo de temperaturas.

20 Consecuentemente, la invención se refiere a composiciones que consisten en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en una relación en peso de HFC-365mfc/HFC-245fa de 60:40 a 73:27.

25 Se ha encontrado, sorprendentemente, que las composiciones según la invención permiten la fabricación segura de espumas de poliuretanos (modificados) con sistemas completamente formulados que no tienen un punto de inflamación, mientras que las espumas de celdas cerradas obtenidas son particularmente adecuadas para un aislamiento térmico a bajas temperaturas, ya que puede ser sustancialmente evitada la condensación del gas de las celdas.

30 Poliuretano se entiende que significa los polímeros que resultan esencialmente de la reacción de polioles y de isocianatos. Estos polímeros se obtienen normalmente a partir de formulaciones que exhiben un índice de isocianato de 100 a 180. El poliuretano modificado se entiende que significa los polímeros que resultan de la reacción de polioles y de isocianatos que contienen, además de grupos funcionales uretanos, otros tipos de grupos funcionales, en particular anillos triisocianúricos formados mediante la trimerización de isocianatos. Estos poliuretanos  
35 modificados son conocidos normalmente como poliisocianuratos. Estos polímeros se obtienen normalmente a partir de formulaciones que exhiben un índice de isocianato de 180 a 550.

40 En la composición según la invención, la relación en peso de HFC-365mfc/HFC-245fa es mayor o igual a 60:40. A menudo, la relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa es mayor o igual a 65:35. Preferentemente, la relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa es mayor o igual a 67:33. Es particularmente preferida una relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa de aproximadamente 70:30.

45 En la composición según la invención, la relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa es menor o igual a 73:27. Preferentemente, la relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa es menor o igual a 72:28.

Las composiciones según la invención consisten en HFC-365mfc y HFC-245fa.

La invención se refiere también a una mezcla previa destinada a la preparación de espumas de poliuretanos o poliuretanos modificados que comprenden:

- 50 a) al menos un poliol,  
b) un catalizador para la reacción de isocianatos con polioles,  
55 c) una composición según la invención.

Para los fines de la presente invención, una "mezcla previa" se entiende que significa cualquier composición que comprende al menos un poliol, al menos un agente expansor y al menos un catalizador.

60 Sorprendentemente, las composiciones según la invención son químicamente estables en la mezcla previa. Consecuentemente, esta última puede ser opcionalmente formulada sin un estabilizador contra la degradación potencial de la composición según la invención.

65 Para los fines de la presente invención, poliol se entiende que significa cualquier compuesto que contenga sal menos dos grupos funcionales que reaccionen con isocianatos. Estos grupos funcionales contienen al menos un átomo de hidrógeno activo, como se define mediante la reacción de Zerewittinoff. El átomo de hidrógeno activo es

generalmente un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre. Cualquier poliol convencionalmente usado para preparar espumas de poliuretanos puede ser usado en las mezclas previas según la invención. Se hace mención en particular a los poliéter-poliol y poliéster-poliol.

- 5 El catalizador de las mezclas previas según la invención comprende un compuesto que cataliza la formación del enlace de uretano -NH-CO-O- mediante reacción entre un poliol y un isocianato o que activa la reacción entre un isocianato y agua, como aminas terciarias y compuestos orgánicos de estaño, hierro, mercurio y plomo. Se puede hacer mención, en particular, como aminas terciarias, de trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), N-metilmorfolina (NMM), N-metilmorfolina, dimetiletanolamina, diaza [2.2.2]bicyclooctano (trietilendiamina) y
- 10 bencilaminas sustituidas como N,N-dimetilbencilamina (DB). Se puede hacer mención en particular, como compuestos orgánicos de estaño o plomo, de dilaurato de dibutil-estaño, octanoato estannoso y octanoato de plomo.

- El catalizador de las mezclas previas según la invención puede comprender en particular, cuando estas últimas están destinadas a la fabricación de espumas de poliuretanos modificados (poliisocianuratos), un compuesto que catalice la trimerización de isocianatos en triisocianuratos. Los compuestos que catalizan la trimerización de isocianatos que pueden ser usados en las mezclas previas según la invención son, en particular, triazinas.
- 15

- Además del poliol, la composición según la invención y el catalizador, las mezclas previas según la invención pueden contener adicionalmente diversos aditivos comúnmente usados para preparar espumas de poliuretanos y poliuretanos modificados como, en particular, agua, agentes tensioactivos, agentes antioxidantes, agentes ignífugos y/o pigmentos. Las mezclas previas más particularmente preferidas según la invención están compuestas esencialmente por al menos un poliol, la composición según la invención, al menos un catalizador que favorece la reacción de poliol/isocianato y al menos uno de los aditivos habituales anteriormente mencionados.
- 20

- Las proporciones de poliol, catalizador, la composición según la invención y aditivos opcionales en las mezclas previas según la invención varían, en particular según la aplicación, el tipo de espuma preparada, la naturaleza del poliol y la naturaleza del catalizador.
- 25

- En la práctica, la cantidad de catalizador usado varía generalmente desde aproximadamente 0,05 hasta 10 partes en peso por 100 gramos en peso de poliol. En general, la cantidad de la composición según la invención es de 1 a 80 partes en peso por 100 partes en peso de poliol. Preferentemente es de 10 a 60 partes en peso por 100 partes en peso de poliol. Las cantidades de agua, agentes tensioactivos, agentes plastificantes y/o agentes ignífugos son las convencionalmente usadas para preparar espumas de poliuretanos o poliuretanos modificados.
- 30

- La invención se refiere también a un proceso para la fabricación de espumas de poliuretanos o poliuretanos modificados, en el que al menos un isocianato se hace reaccionar con al menos un poliol en presencia de la composición según la invención, de al menos un catalizador y, opcionalmente de otros aditivos habituales.
- 35

- Puede ser usado cualquier isocianato convencionalmente usado para fabricar estas espumas en el proceso según la invención. Se puede hacer mención, a modo de ejemplo, a isocianatos alifáticos, como diisocianato de hexametileno e isocianatos aromáticos como diisocianato de tolieno o diisocianato de difenilmetano.
- 40

- Generalmente, el proceso según la invención, se lleva a cabo en presencia de agua. En este caso, la cantidad de agua usada es preferentemente igual o mayor a 1 parte en peso por 100 partes de poliol. Más preferentemente, la cantidad de agua usada es igual o mayor a 1,5 partes en peso por 100 partes de poliol.
- 45

En este caso, la cantidad de agua usada es preferentemente igual o menor a 2,5 partes en peso por 100 partes de poliol. Más preferentemente, la cantidad de agua usada es igual o menor a 2 partes en peso por 100 partes de poliol.

- En el proceso según la invención, la composición según la invención puede ser suministrada a la reacción en la forma de la mezcla previa según la invención. La composición según la invención puede ser suministrada a la reacción en la forma de una mezcla de la composición con el isocianato.
- 50

- La invención se refiere también a una espuma de poliuretano o poliuretano modificado que puede ser obtenida según el proceso según la invención. La espuma de poliuretano o poliuretano modificado según la invención es preferentemente una espuma rígida de celdas cerradas. La espuma de poliuretano o poliuretano modificado se puede seleccionar también entre una espuma flexible o semi-flexible, una espuma de piel integral y una espuma monocomponeente.
- 55

- La invención se refiere también a un material de aislamiento térmico, que comprende una espuma de poliuretano o poliuretano modificado según la invención.
- 60

Ejemplos específicos de material de aislamiento térmico según la invención incluyen paneles de aislamiento, tubos para aislamiento de conducto, paneles en emparedado, estratificados y espumas de bloques.

- El material de aislamiento térmico según la invención generalmente mantiene sus propiedades aislantes cuando es
- 65

usado en contacto con una atmósfera que tiene una temperatura de 10°C o menos. A menudo, la temperatura de uso puede ser de 5°C o menos. La temperatura puede ser incluso 0°C o menos sin una condensación sustancial. El material de aislamiento térmico según la invención es particularmente adecuado cuando es usado en contacto con una atmósfera que tenga una temperatura de -10°C o menos.

5 Los ejemplos de la presente memoria descriptiva están destinados a ilustrar la invención de una manera no limitativa.

**Ejemplo 1: Fabricación de PUR con una composición 70:30 de HFC-365mfc y HFC-245fa**

10 Una preparación de HFC-365mfc/HFC-245fa en una relación de 70:30 comienza a entrar en ebullición a 27°C. Se combinaron 100 g de una composición de un poliéster- poliálcool aromático y un poliéter-poliálcool aromático con un índice de OH de 450 y 15 g de tris-cloroiso-propilfosfato como agente ignífugo, 2 g de metilciclohexilamina como catalizador y 1,5 g de siloxano-poliálcoolquinoxidocopolímero como estabilizante, 2 g de agua y 20 g de HFC-  
15 365mfc/HFC-245fa en una relación de 70:30 y seguidamente se mezclaron con 130 g de 4,4-diisocianatodifenilmetano. Se obtuvo una espuma rígida con una densidad de 35 kg/m<sup>3</sup>.

**Ejemplo 2: fabricación de PUR con una composición 75:25 de HFC-365mfc/HFC-245fa**

20 Se repitió el ejemplo 1 con 20 g de HFC-365mfc/HFC-245fa en una relación de 75:25 que tenía un comienzo de la ebullición de 28°C. La densidad era la misma que en el ejemplo 1.

**Ejemplo 3**

25 Se repitió el ejemplo 1, añadiendo la composición de agente expansor separadamente, en primer lugar 14 g de HFC-365mfc y seguidamente 6 g de HFC-245fa, usando tubo de inmersión. Se obtuvo una espuma rígida con una densidad de 35 kg/m<sup>3</sup>.

30 Las composiciones no presentan ningún punto de inflamación cuando son usadas en una mezcla previa con poliésteres.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición que consiste en 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) con una relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa de 60:40 a 73:27.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que la relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa es de 65:35 a 73:27.
- 10 3. La composición según la reivindicación 1, en la que la relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa es de 67:33 a 72:28.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que la relación en peso HFC-365mfc/HFC-245fa es de aproximadamente 70:30.
- 15 5. Una mezcla previa destinada a la preparación de espumas de poliuretanos o poliuretanos modificados, que comprende:
- a) al menos un polioliol,
- 20 b) un catalizador para la reacción de isocianatos con polioles,
- c) una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6. Un proceso para la fabricación de espumas rígidas de celdas cerradas de poliuretanos o poliuretanos modificados, en el que al menos un isocianato se hace reaccionar con al menos un polioliol en presencia de al menos un catalizador y en presencia de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30 7. Una espuma de poliuretano o poliuretano modificado que es una espuma rígida de celdas cerradas y que puede ser obtenida según el proceso de la reivindicación 6.
8. Un material de aislamiento térmico, que comprende una espuma de poliuretano o poliuretano modificado según la reivindicación 7.