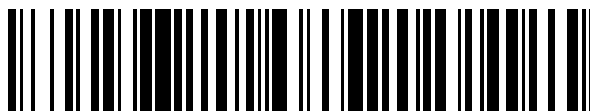


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 332**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08J 9/14	(2006.01)
C08G 18/50	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)
C08G 101/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2010 PCT/US2010/022506**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.08.2010 WO10090951**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2010 E 10702006 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2393862**

54 Título: **Composiciones formadoras de espuma que contienen mezclas de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, y sus usos en la preparación de espumas a base de poliisocianato**

30 Prioridad:

03.02.2009 US 149473 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.12.2018

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19801 , US**

72 Inventor/es:

**LOH, GARY y
CREAZZO, JOSEPH, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 692 332 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 formadoras de espuma que contienen mezclas de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, y sus usos en la preparación de espumas a base de poliisocianato

Campo de la invención

- 5 La presente descripción se refiere a unas composiciones formadoras de espuma que comprenden una mezcla de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y un compuesto que contiene hidrógeno activo, y a la utilización de tales composiciones para producir espumas de poliuretano y poliisocianurato.

Antecedentes de la invención

- 10 Las espumas a base de poliisocianato de célula cerrada se utilizan ampliamente para fines de aislamiento, por ejemplo, en la construcción de edificios y en la fabricación de electrodomésticos de alta eficiencia energética. En la industria de la construcción, el material de tablero de poliuretano/poliisocianurato se utiliza en techos y paredes laterales para su aislamiento y capacidades de carga. Las espumas de poliuretano vertidas y proyectadas son ampliamente utilizadas para una diversidad de aplicaciones, incluidos techos aislantes, grandes estructuras aislantes tales como tanques de almacenamiento, aparatos aislantes tales como refrigeradores y congeladores, camiones y vagones refrigerados aislantes, etc.

- 15 Todos estos diversos tipos de espumas de poliuretano/poliisocianurato requieren para su fabricación agentes de soplado (también conocidos como agentes de expansión de espuma o composiciones de expansión de espuma). Las espumas aislantes dependen del uso de agentes de soplado halocarbonados, no solo para que el polímero forme espuma, sino principalmente por su baja conductividad térmica en fase vapor, una característica muy importante para la capacidad de aislamiento. Históricamente, las espumas de poliuretano usaban como agente de soplado principal los CFC (clorofluorocarbonos, por ejemplo el CFC-11, triclorofluorometano) y los HCFC (hidroclorofluorocarbonos, por ejemplo el HCFC-141b, 1,1-dicloro-1-fluoroetano). Sin embargo, debido a la implicación en la destrucción del ozono estratosférico de las moléculas que contienen cloro, tales como las de los CFC y HCFC, la producción y el uso de los CFC y HCFC han sido limitados por el Protocolo de Montreal. Más recientemente, se han empleado como agentes de soplado para las espumas de poliuretano los hidrofluorocarbonos (HFC), que no contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico. Un ejemplo de un HFC empleado en esta aplicación es el HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano). Los HFC no contribuyen a la destrucción del ozono estratosférico, pero son motivo de preocupación debido a su contribución al "efecto invernadero", es decir, contribuyen al calentamiento global. A consecuencia de su contribución al calentamiento global, los HFC han sido objeto de examen, y su uso generalizado también se puede ver limitado en el futuro.

- 20 Como agentes espumantes también se han propuesto los hidrocarburos. Sin embargo, estos compuestos son inflamables, y muchos de ellos son fotoquímicamente reactivos, y por consiguiente contribuyen a la producción de ozono a nivel del suelo (es decir, esmog). Dichos compuestos se denominan típicamente compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) y están sujetos a regulaciones medioambientales.

- 35 La patente japonesa Nº 05179043 describe y trata de la utilización del cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno como agente de soplado para las espumas de poliuretano.

Compendio de la invención

- 40 Esta descripción proporciona una composición formadora de espuma que comprende: (a) una mezcla de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; y (b) un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene dos o más hidrógenos activos, en donde la mezcla contiene 25 a 95% en peso de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 75 a 5% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

Esta descripción también proporciona una espuma de polímero de poliuretano o poliisocianurato de célula cerrada preparada a partir de la reacción de una cantidad eficaz de la composición formadora de espuma y un poliisocianato adecuado.

- 45 Esta descripción también proporciona un método para producir una espuma de polímero de poliuretano o poliisocianurato de célula cerrada. El método comprende hacer reaccionar una cantidad eficaz de la composición formadora de espuma y un poliisocianato adecuado.

Descripción detallada

- 50 La composición de esta descripción es una composición formadora de espuma que comprende: (a) una mezcla de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (Z-FC-1336mzz, o Z-CF₃CH=CHCF₃) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa, o CF₃CH₂CF₂H); y (b) un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene dos o más hidrógenos activos en forma de grupos hidroxilo, en donde la mezcla contiene 25 a 95% en peso de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 75 a 5% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. En esta descripción, la mezcla de Z-FC-1336mzz y HFC-245fa se usa como agente de soplado. Típicamente, éstos se combinan antes de mezclarse con los otros componentes de

las composiciones formadoras de espuma. Alternativamente, uno de ellos se puede mezclar con algunos o con todos los demás componentes, antes de que se mezcle el otro. Por ejemplo, el Z-FC-1336mzz se puede mezclar primero con los demás componentes de las composiciones formadoras de espuma, antes de que se añada el HFC-245fa.

5 En las realizaciones de esta invención, las mezclas de Z-FC-1336mzz y HFC-245fa no son similares a un azeótropo.

En las realizaciones de esta invención, las mezclas de Z-FC-1336mzz y HFC-245fa contienen 25-95% en peso de Z-FC-1336mzz y 75-5% en peso de HFC-245fa.

El Z-FC-1336mzz es un compuesto conocido, y su método de preparación se ha descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. N° 60/926293 [FL1346 US PRV] presentada el 26 de abril de 2007.

10 Por "tiempo de crema", se pretende hacer referencia al periodo de tiempo que comienza desde la mezcla con el poliisocianato del compuesto que contiene hidrógeno activo, y que termina cuando comienza a aparecer la formación de espuma y comienza a cambiar el color de la mezcla.

15 Por "tiempo de subida", se pretende hacer referencia al período de tiempo que comienza desde la mezcla con el poliisocianato del compuesto que contiene hidrógeno activo, y que termina cuando se detiene la subida de la espuma.

Por "tiempo libre de pegajosidad", se pretende hacer referencia al período de tiempo que comienza desde la mezcla con el poliisocianato del compuesto que contiene hidrógeno activo, y que termina cuando la superficie de la espuma ya no es pegajosa.

20 Por "valor R inicial", se pretende hacer referencia a la capacidad de aislamiento de la espuma de polímero (resistencia térmica) medida a una temperatura media de 24°C (75°F), dentro de las 24 horas posteriores a que se forme la espuma y se vuelva libre de pegajosidad.

25 Como se reconoce en la técnica, una mezcla azeotrópica o similar a un azeótropo es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida a una presión dada, hierven a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporciona un vapor de una composición esencialmente idéntica a la composición líquida sometida a ebullición.

30 Para los fines de esta exposición, una mezcla similar a un azeótropo significa una composición que se comporta como un azeótropo (es decir, que tiene unas características de ebullición constantes o la tendencia a no fraccionarse con la ebullición o la evaporación). De este modo, la composición del vapor formado durante la ebullición o la evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición líquida original. Por tanto, durante la ebullición o la evaporación, la composición líquida, si acaso cambia, solo cambia en un grado mínimo o insignificante. Esto difiere de las composiciones no similares a un azeótropo, en las que la composición líquida cambia en un grado sustancial durante la ebullición o la evaporación.

35 Adicionalmente, las composiciones similares a un azeótropo presentan una presión del punto de rocío y una presión del punto de burbuja tales que prácticamente no se diferencian. Es decir, que la diferencia entre la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja, a una temperatura dada, es de un valor pequeño. En esta invención, se consideran que son similares a un azeótropo las composiciones con una diferencia de la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja menor o igual que 3 por ciento (en base a la presión del punto de burbuja).

40 Por consiguiente, las características esenciales de una composición azeotrópica o similar a un azeótropo son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo y que la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es esencialmente la de la composición líquida en ebullición (es decir, no tiene lugar el fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). También se reconoce en la técnica que puede cambiar tanto el punto de ebullición, como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica, cuando la composición líquida azeotrópica o similar a un azeótropo se somete a ebullición a diferentes presiones. De este modo, una composición azeotrópica o similar a un azeótropo se puede definir en términos de la relación única que existe entre los componentes o en términos de los intervalos de la composición de los componentes o en términos de los porcentajes de peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por tener un punto de ebullición fijo a una presión especificada. También se reconoce en la técnica que se pueden calcular varias composiciones azeotrópicas (incluidos sus puntos de ebullición a presiones particulares) (véase, por ejemplo, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). La identificación experimental de composiciones azeotrópicas que implican los mismos componentes se puede utilizar para confirmar la precisión de tales cálculos y/o para modificar los cálculos, a las mismas o a otras temperaturas y presiones.

55 Los compuestos que contienen hidrógeno activo de esta invención pueden comprender compuestos que tienen dos o más grupos que contienen un átomo de hidrógeno activo reactivo con un grupo isocianato, tal como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.394.491. Los ejemplos de tales compuestos tienen al menos dos grupos hidroxilo por

molécula, y más específicamente comprenden polioles, tales como los polioles de poliéter o de poliéster. Los ejemplos de tales polioles son aquellos que tienen un peso equivalente de 50 a 700, normalmente de 70 a 300, más típicamente de 90 a 270, y llevan al menos 2 grupos hidroxilo, habitualmente 3 a 8 de tales grupos.

5 Los ejemplos de polioles adecuados comprenden polioles de poliéster, tales como los polioles de poliéster aromático, por ejemplo, los fabricados mediante transesterificación de restos de poli(tereftalato de etileno) (PET) con un glicol, tal como el dietilenglicol, o los fabricados haciendo reaccionar anhídrido ftálico con un glicol. Los polioles de poliéster resultantes se pueden hacer reaccionar adicionalmente con etileno - y/u óxido de propileno - para formar un polioli de poliéster extendido que contiene grupos alquilenoxi internos adicionales.

10 Los ejemplos de polioles adecuados también comprenden polioles de poliéter, tales como óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno, óxidos mixtos de polietileno-propileno con grupos hidroxilo terminales, entre otros. Otros polioles adecuados se pueden preparar haciendo reaccionar etileno y/u óxido de propileno con un iniciador que tenga 2 a 16, generalmente 3 a 8 grupos hidroxilo, como están presentes, por ejemplo, en el glicerol, el pentaeritritol y los carbohidratos, tales como el sorbitol, la glucosa, la sacarosa y los compuestos polihidroxilados similares. Los polioles de poliéter adecuados también pueden incluir polioles a base de amina alifática o aromática. Los polioles de poliéter adecuados también pueden incluir polioles de poliéter de una base de Mannich.

15 La presente invención también se refiere a unos procedimientos para producir una espuma de polímero de poliuretano o poliisocianurato de célula cerrada, haciendo reaccionar una cantidad eficaz de las composiciones formadoras de espuma con un poliisocianato adecuado.

20 Típicamente, antes de reaccionar con un poliisocianato adecuado, el compuesto que contiene hidrógeno activo descrito anteriormente, y opcionalmente, otros aditivos, se mezcla con el agente de soplado (por ejemplo, una mezcla de Z-FC-1336mzz y HFC-245fa) para formar una composición formadora de espuma. Tal composición formadora de espuma se conoce típicamente en la técnica como una premezcla reactiva con el isocianato, o una composición secundaria B. La composición formadora de espuma de esta invención se puede preparar de una manera cualquiera conveniente para el experto en esta técnica, incluyendo simplemente pesar las cantidades

25 deseadas de cada componente y, después de eso, combinarlas en un recipiente apropiado a unas temperaturas y presiones apropiadas.

30 Cuando se preparan espumas a base de poliisocianato, el reactivo de poliisocianato normalmente se selecciona en una proporción tal, con respecto al compuesto que contiene hidrógeno activo, que la relación entre los equivalentes de grupos isocianato y los equivalentes de grupos hidrógeno activo, es decir, el índice de espuma, sea de 0,9 a 10, y en la mayoría de los casos de 1 a 4.

Aunque en el presente procedimiento se puede emplear cualquier poliisocianato adecuado, los ejemplos de poliisocianatos adecuados útiles para fabricar espuma a base de poliisocianato comprenden al menos uno de poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, entre otros. Los miembros representativos de estos compuestos comprenden diisocianatos, tales como diisocianato de meta o parafenileno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexahidrotolueno (y sus isómeros), 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-fenildiisocianato de 1-metilfenilo, 4,4-diisocianato de difenilmetano, 2,4-diisocianato de difenilmetano, 4,4-diisocianato de bifenileno y diisocianato de 3,3-dimetioxi-4,4-bifenileno y 4,4-diisocianato de 3,3-dimetildifenilpropano; triisocianatos, tales como 2,4,6-triisocianato de tolueno, y poliisocianatos, tales como 2,2,5,5-tetraisocianato de 4,4-dimetildifenilmetano, y los diversos poliisocianatos de polimetileno-polifenilo, y las mezclas de los mismos, entre otros.

40 En la práctica de esta invención también se puede utilizar un poliisocianato en bruto, tal como el diisocianato de tolueno en bruto obtenido mediante la fosgenación de una mezcla que comprende diaminas de tolueno, o el diisocianato de difenilmetano en bruto obtenido mediante la fosgenación de difenilmetanodiamina en bruto. Los ejemplos específicos de tales compuestos comprenden poliisocianatos de polifenilo puenteados con metileno, debido a su capacidad para reticular el poliuretano.

45 En la preparación de espumas a base de poliisocianato es deseable a menudo emplear pequeñas cantidades de aditivos. Entre estos aditivos están comprendidos uno o más componentes del grupo que consiste en catalizadores, tensioactivos, retardantes de llama, conservantes, colorantes, antioxidantes, agentes de refuerzo, material de carga y agentes antiestáticos, entre otros bien conocidos en esta técnica.

50 Dependiendo de la composición, para estabilizar la mezcla de reacción espumante durante el curado se puede emplear un tensioactivo. Tales tensioactivos normalmente comprenden un compuesto de organosilicona líquido o sólido. Los tensioactivos se emplean en cantidades suficientes para estabilizar la mezcla de reacción espumante contra el colapso y para evitar la formación de células grandes y desiguales. En una realización de esta invención, se usa 0,1% a 5% en peso de tensioactivo en base al peso total de todos los ingredientes espumantes (es decir, agentes de soplado + compuestos que contienen hidrógeno activo + poliisocianatos + aditivos). En otra realización

55 de esta invención, se usa 1,5% a 3% en peso de tensioactivo en base al peso total de todos los ingredientes espumantes.

Para la reacción con el poliisocianato de los compuestos que contienen hidrógeno activo, por ejemplo los polioles, también se puede emplear uno o más catalizadores. Aunque se puede emplear cualquier catalizador de uretano adecuado, el catalizador específico comprende los compuestos de amina terciaria y los compuestos organometálicos. Los ejemplos de tales catalizadores se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 5.164.419. También se puede emplear aquí opcionalmente, por ejemplo, un catalizador para la trimerización de los poliisocianatos, tal como un alcóxido de metal alcalino, un carboxilato de metal alcalino o un compuesto de amina cuaternaria. Tales catalizadores se usan en una cantidad tal que aumenta moderadamente la velocidad de la reacción del poliisocianato. Las cantidades típicas de catalizadores son 0,1% a 5% en peso en base al peso total de todos los ingredientes espumantes.

En el procedimiento de la invención para fabricar una espuma a base de un poliisocianato, el compuesto que contiene hidrógeno activo (por ejemplo, un poliol), el poliisocianato y otros componentes se ponen en contacto, se mezclan cuidadosamente y se deja que se expandan y se curen en forma de un polímero celular. El aparato de mezclado no es crítico, y se usan varios tipos convencionales de cabezales de mezcla y aparatos de pulverización. Por un aparato convencional se entiende un aparato, un equipo y unos procedimientos empleados convencionalmente en la preparación de espumas a base de isocianato en los que se emplean agentes espumantes a base de isocianato convencionales, tales como el fluorotriclorometano (CCl₃F, CFC-11). Tales aparatos convencionales son comentados por: H. Boden et al. en el capítulo 4 del Polyurethane Handbook, editado por G. Oertel, Hanser Publishers, Nueva York, 1985; un artículo de H. Grunbauer et al. titulado "Fine Celled CFC-Free Rigid Foam - New Machinery with Low Boiling Blowing Agents", publicado en Polyurethanes 92 de las Actas de la 34ª conferencia anual de técnica/marketing SPI, del 21 de octubre al 24 de octubre de 1992, Nueva Orleans, Louisiana; y un artículo de M. Taverna et al. titulado "Soluble or Insoluble Alternative Blowing Agents? Processing Technologies for Both Alternatives, Presented by the Equipment Manufacturer", publicado en el Congreso Mundial de Poliuretanos 1991 de las Actas de la SPI/ISOPA del 24 al 26 de septiembre de 1991, Acropolis, Niza, Francia.

En una realización de esta invención, se prepara una premezcla de ciertas materias primas, antes de hacer reaccionar el poliisocianato y los componentes que contienen hidrógeno activo. Por ejemplo, a menudo es útil mezclar el(los) poliol(es), el(los) agente(s) de soplado, el(los) tensioactivo(s), el(los) catalizador(es) y otros ingredientes espumantes, a excepción de los poliisocianatos, y luego poner en contacto esta mezcla con el poliisocianato. Alternativamente, todos los ingredientes espumantes se pueden introducir individualmente en la zona de mezclado donde se ponen en contacto el poliisocianato y el(los) poliol(es). También es posible hacer reaccionar previamente la totalidad o una parte del(de los) poliol(es) con el poliisocianato para formar un prepolímero.

La composición y los procedimientos de la invención son aplicables en la producción de toda clase de espumas de poliuretano expandido, incluidas, por ejemplo, las espumas de piel integral, RIM y flexibles, y en particular las espumas rígidas de polímero de célula cerrada útiles en el aislamiento por pulverización, como las espumas para electrodomésticos de vertido in situ o como los materiales de tablero y laminados aislantes rígidos.

La presente invención también se refiere a las espumas de polímero de poliuretano o poliisocianurato de célula cerrada preparadas a partir de la reacción de cantidades eficaces de la composición formadora de espuma de esta descripción y un poliisocianato adecuado.

Ejemplos

La presente descripción se define aún más en los siguientes ejemplos. Se debe entender que estos ejemplos, aunque indican realizaciones preferidas, se proporcionan solamente a modo de ilustración. A partir de lo comentado anteriormente y de estos ejemplos, el experto en la técnica puede determinar las características preferidas, y sin apartarse del espíritu y alcance de la misma, puede realizar diversos cambios y modificaciones para adaptarla a los diversos usos y condiciones.

El poliol A es un poliol de poliéter de una base de Mannich (JEFFOL 315X) de Huntsman Polyurethanes en West Deptford, NJ 08066-1723. El poliol A tiene una viscosidad de 2.400 centipoises a 25°C. El contenido de grupos hidroxilo en el poliol es equivalente a 336 mg de KOH por gramo del poliol.

El poliol B es un poliol de poliéster (Terate 2031) de Invista Polyurethanes en Wichita, KS 67220. El poliol B tiene una viscosidad de 10,000 centipoises a 25°C. El contenido de grupos hidroxilo en el poliol es equivalente a 307 mg de KOH por gramo del poliol.

El poliol C es una diamina de tolueno (o-TDA) iniciada con un poliol de poliéter aromático (VORANOL 391) comprado a Dow Chemicals Inc. en Midland, MI, 49641-1206. El poliol tiene una viscosidad de 4.740 centipoises a 25°C. El contenido de grupos hidroxilo en el poliol es equivalente a 391 mg de KOH por gramo del poliol.

El tensioactivo A (DABCO DC193) es un polisiloxano comprado a Air Products Inc. en 7201 Hamilton Blvd, Allentown PA 18195.

El tensioactivo B es un tensioactivo de tipo silicio que es una mezcla de 70% de polialquilenoxidometilsiloxano y 30% de óxido de polialquileno (Niax Silicone L-5440) comprado a Momentive Performance Materials en 187 Danbury Road, Wilton, CT 06897 USA.

El potenciador del agente de soplado (Dabco PM300) es el 2-butoxietanol comprado a Air Products Inc. en 7201 Hamilton Blvd, Allentown PA 18195.

El catalizador de amina A (Polycat 30) es una amina terciaria comprada a Air Products Inc. en 7201 Hamilton Blvd, Allentown, PA 18195.

- 5 El catalizador de amina B (Polycat 8) es la N,N-dimetilciclohexilamina comprada a Air Products Inc. en 7201 Hamilton Blvd, Allentown, PA 18195.

El catalizador de potasio (Potassium HEX-CEM 977) contiene 25% en peso de dietilenglicol y 75% en peso de 2-etilhexanoato de potasio, comprado a OMG Americas Inc. en 127 Public Square, 1500 Key Tower, Cleveland OH 44114.

- 10 El cocatalizador (Curithane 52) es el 2-metil(n-metilamino-b-acetato de sodio-nonilfenol) comprado a Air Products Inc. en 7201 Hamilton Blvd, Allentown PA 18195.

El retardante de fuego (PUMA 4010) es el tris-(1-cloro-2-propil) fosfato (TCPP), comprado a ExpoMix Corporation en Wauconda, IL 60084.

El isocianato de polimetilenpolifenilo (PAPI 27) se ha comprado a Dow Chemicals, Inc. en Midland, MI, 49641-1206.

- 15 El valor R inicial se midió mediante un medidor de conductividad térmica LaserComp FOX 304 a una temperatura media de 24°C (75°F). La unidad del valor R es m²·K/W·cm (ft²-hr-°F/BTU-in).

Ejemplo comparativo 1

Espuma de poliuretano fabricada a partir de HFC-245fa.

- 20 Los polioles, los tensioactivos, los catalizadores, el agua y el agente de soplado (HFC-245fa) se mezclaron previamente a mano y luego se mezclaron con el poliisocianato. El HFC-245fa tenía un punto de ebullición de 15,2°C a 1 atmósfera. La mezcla resultante se vertió en una caja de cartón de 20,32 cm x 20,32 cm x 6,35 cm (8"x8"x2,5") para formar la espuma de poliuretano. En las siguientes Tablas 1 y 2 se muestra la formulación y las propiedades de la espuma.

Tabla 1. Formulación de poliuretano usando HFC-245fa

Componente	Partes en peso
Poliol A	50
Poliol B	50
Tensioactivo A	0,25
Potenciador del agente de soplado	3,00
Retardante de fuego	21,5
Catalizador de amina A	0,97
Catalizador de potasio	0,25
Agua	0,63
Agente de soplado (HFC-245fa)	24
Isocianato de polimetilenpolifenilo	97

- 25 Tabla 2. Propiedades de la espuma de poliuretano usando HFC-245fa

Índice de espuma	1,1
Tiempo de crema (segundos)	7
Tiempo de subida (segundos)	85
Tiempo libre de pegajosidad (segundos)	90
Densidad de espuma [g/cm ³ (pounds-per-cubic-foot)]	0,0407 (2,54)
Valor R inicial [m ² ·K/W·cm (ft ² -hr-°F/BTU-in)]	104 (7,2)

Ejemplo comparativo 2

Espuma de poliuretano fabricada a partir de Z-FC-1336mzz.

5 Los polioles, el tensioactivo, los catalizadores, el agua y el agente de soplado (Z-FC-1336mzz) se mezclaron previamente a mano y luego se mezclaron con el poliisocianato. El Z-FC-1336mzz tenía un punto de ebullición de 33,4°C a 1 atmósfera. La mezcla resultante se vertió en una caja de cartón de 20,32 cm x 20,32 cm x 6,35 cm (8"x8"x2,5") para formar la espuma de poliuretano. En las siguientes Tablas 3 y 4 se muestra la formulación y las propiedades de la espuma.

Tabla 3. Formulación de poliuretano usando Z-FC-1336mzz

Componente	Partes en peso
Poliol A	50
Poliol B	50
Tensioactivo A	0,25
Potenciador del agente de soplado	3,00
Retardante de fuego	21,5
Catalizador de amina A	0,97
Catalizador de potasio	0,25
Agua	0,63
Agente de soplado (Z-FC-1336mzz)	29,4
Isocianato de polimetilenoipolifenilo	97

Tabla 4. Propiedades de la espuma de poliuretano usando Z-FC-1336mzz

Índice de espuma	1,1
Tiempo de crema (segundos)	7
Tiempo de subida (segundos)	71
Tiempo libre de pegajosidad (segundos)	85
Densidad de espuma [g/cm ³ (pounds-per-cubic-foot)]	0,0442 (2,76)
Valor R inicial [m ² ·K/W·cm (ft ² ·hr-°F/BTU-in)]	111 (7,7)

10 Ejemplo 1

Espuma de poliuretano fabricada a partir de la mezcla de 50% en peso de Z-FC-1336mzz y 50% en peso de HFC-245fa.

15 Los agentes de soplado Z-FC-1336mzz y HFC-245fa se mezclaron previamente para formar una mezcla que contenía 50% en peso de Z-FC-1336mzz y 50% en peso de HFC-245fa. La mezcla del agente de soplado tenía un punto de ebullición de 20,4°C a 1 atmósfera.

Los polioles, los tensioactivos, los catalizadores, el agua y el agente de soplado (50% en peso de HFC-245fa y 50% en peso de Z-FC-1336mzz) se mezclaron previamente a mano y luego se mezclaron con el poliisocianato. La mezcla resultante se vertió en una caja de cartón de 20,32 cm x 20,32 cm x 6,35 cm (8"x8"x2,5") para formar la espuma de poliuretano. En las siguientes Tablas 5 y 6 se muestra la formulación y las propiedades de la espuma.

Tabla 5. Formulación de poliuretano usando la mezcla de 50% en peso de FC-1336mzz y 50% en peso de HFC-245fa

Componente	Partes en peso
Poliol A	50
Poliol B	50
Tensioactivo A	0,25
Potenciador del agente de soplado	3,00
Retardante de fuego	21,5
Catalizador de amina A	0,97
Catalizador de potasio	0,25
Agua	0,63
Agente de soplado (50% en peso de Z-FC-1336mzz y 50% en peso de HFC-245fa)	26,4
Isocianato de polimetilenoipolifenilo	97

Tabla 6. Propiedades de la espuma de poliuretano usando la mezcla de 50% en peso de FC-1336mzz y 50% en peso de HFC-245fa

Índice de espuma	1,1
Tiempo de crema (segundos)	7
Tiempo de subida (segundos)	69
Tiempo libre de pegajosidad (segundos)	90
Densidad de espuma [g/cm ³ (pounds-per-cubic-foot)]	0,0474 (2,96)
Valor R inicial [m ² ·KW·cm (ft ² -hr-°F/BTU-in)]	110 (7,6)

5 Ejemplo 2

Espuma de poliuretano fabricada a partir de la mezcla de 83% en peso de Z-FC-1336mzz y 17% en peso de HFC-245fa.

10 Los agentes de soplado Z-FC-1336mzz y HFC-245fa se mezclaron previamente para formar una mezcla que contenía 83% en peso de Z-FC-1336mzz y 17% en peso de HFC-245fa. La mezcla de agente de soplado tenía un punto de ebullición de 26,9°C a 1 atmósfera.

Los poliols, el tensioactivo, los catalizadores, el agua y el agente de soplado (17% en peso de HFC-245fa y 83% en peso de Z-FC-1336mzz) se mezclaron previamente a mano y luego se mezclaron con el poliisocianato. La mezcla resultante se vertió en una caja de cartón de 20,32 cm x 20,32 cm x 6,35 cm (8"x 8"x2,5") para formar la espuma de poliuretano. En las siguientes Tablas 7 y 8 se muestra la formulación y las propiedades de la espuma.

15 Tabla 7. Formulación de poliuretano usando la mezcla de 83% en peso de FC-1336mzz y 17% en peso de HFC-245fa

Componente	Partes en peso
Poliol A	50
Poliol B	50
Tensioactivo A	0,25
Potenciador del agente de soplado	3,00
Retardante de fuego	21,5
Catalizador de amina A	0,97
Catalizador de potasio	0,25
Agua	0,63

ES 2 692 332 T3

Componente	Partes en peso
Agente de soplado (83% en peso de Z-FC-1336mzz y 17% en peso de HFC-245fa)	28,3
Isocianato de polimetilenoipolifenilo	97

Tabla 8. Propiedades de la espuma de poliuretano usando la mezcla de 83% en peso de FC-1336mzz y 17% en peso de HFC-245fa

Índice de espuma	1,1
Tiempo de crema (segundos)	7
Tiempo de subida (segundos)	75
Tiempo libre de pegajosidad (segundos)	80
Densidad de espuma [g/cm ³ (pounds-per-cubic-foot)]	0,0471 (2,94)
Valor R inicial [m ² ·KW·cm (ft ² -hr-°F/BTU-in)]	111 (7,7)

Ejemplo comparativo 3

Espuma de poliuretano fabricada a partir una mezcla similar a un azeótropo de Z-FC-1336mzz y HFC-245fa.

- 5 Los agentes de soplado Z-FC-1336mzz y HFC-245fa se mezclaron previamente para formar una mezcla similar a un azeótropo que contenía 20% en peso de Z-FC-1336mzz y 80% en peso de HFC-245fa.

- 10 Los polioles, el tensioactivo, los catalizadores, el agua y el agente de soplado (80% en peso de HFC-245fa y 20% en peso de Z-FC-1336mzz) se mezclaron previamente a mano y luego se mezclaron con el poliisocianato. La mezcla resultante se vertió en una caja de cartón de 20,32 cm x 20,32 cm x 6,35 cm (8"x8"x2,5") para formar la espuma de poliuretano. En las siguientes Tablas 9 y 10 se muestra la formulación y las propiedades de la espuma.

Tabla 9. Formulación de poliuretano

Componente	Partes en peso
Poliol C	100
Tensioactivo B	2,0
Catalizador de amina B	1,5
Co-catalizador	0,5
Agua	1,0
Agente de soplado (20% en peso de Z-FC-1336mzz y 80% en peso de HFC-245fa)	25,0
Isocianato de polimetilenoipolifenilo	132

Tabla 10. Propiedades de la espuma de poliuretano

Índice de espuma	1,2
Tiempo de crema (segundos)	7
Tiempo de subida (segundos)	90
Tiempo libre de pegajosidad (segundos)	90
Densidad de espuma [g/cm ³ (pounds-per-cubic-foot)]	0,038 (2,4)
Valor R inicial [m ² ·KW·cm (ft ² -hr-°F/BTU-in)]	102 (7,1)

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición formadora de espuma, que comprende:
- (a) una mezcla de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; y
 - (b) un compuesto que contiene hidrógeno activo que tiene dos o más hidrógenos activos,
- 5 en donde la mezcla contiene 25 a 95% en peso de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y 75 a 5% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
- 2.- La composición formadora de espuma de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto que contiene hidrógeno activo es un polioli de poliéter.
- 3.- La composición formadora de espuma de la reivindicación 2, en donde dicho polioli de poliéter es un polioli de poliéter de una base de Mannich.
- 10 4.- La composición formadora de espuma de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto que contiene hidrógeno activo es una mezcla de polioli de poliéter y polioli de poliéster.
- 5.- Una espuma de polímero de poliuretano o poliisocianurato de célula cerrada preparada a partir de la reacción de una cantidad eficaz de la composición formadora de espuma de la reivindicación 1 con un poliisocianato adecuado.
- 15 6.- La espuma de polímero de poliuretano o poliisocianurato de célula cerrada de la reivindicación 5, en donde dicha espuma de polímero tiene un valor R inicial mayor que $101 \text{ m}^2 \cdot \text{K/W} \cdot \text{cm}$ ($7,0 \text{ ft}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{F}/\text{BTU} \cdot \text{in}$).
- 7.- Un procedimiento para producir una espuma de polímero de poliuretano o poliisocianurato de célula cerrada, que comprende: hacer reaccionar una cantidad eficaz de la composición formadora de espuma de la reivindicación 1 con un poliisocianato adecuado.