



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 233 224**

51 Int. Cl.:

C08K 5/02 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03746981 .4**

96 Fecha de presentación : **14.04.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1495073**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2005**

54 Título: **Método para preparar composiciones de espuma de poliuretano o poliisocianato en presencia de un agente de soplado a base de pentafluoropropano, pentafluorobutano y agua.**

30 Prioridad: **16.04.2002 US 123344**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.10.2011

73 Titular/es: **HONEYWELL INTERNATIONAL Inc.**
101 Columbia Road
Morristown, New Jersey 07960, US

72 Inventor/es: **Bogdan, Mary, C.;**
Knopeck, Gary, M.;
Cook, Kane, D.;
Singh, Rajiv, R.;
Riegel, Ronald;
Bement, Leslie;
Williams, David, J. y
Pham, Hang, T.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Método para preparar composiciones de espuma de poliuretano o poliisocianato en presencia de un agente de soplado a base de pentafluoropropano, pentafluorobutano y agua

Campo de invención

- 5 La presente invención se refiere generalmente a composiciones que comprenden hidrofluorocarbonos y agua. Más específicamente, la presente invención proporciona composiciones que comprenden pentafluoropropano, pentafluorobutano y agua, para uso en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo como agentes de soplado, refrigerantes, propelentes, disolventes y similares.

Antecedentes

- 10 Los hidrofluorocarbonos ("HFC") y las composiciones a base de HFC son de interés para uso en la sustitución de clorofluorocarbonos ("CFC") e hidrofluorocarbonos ("HCFC") medioambientalmente indeseables, en un amplio abanico de aplicaciones. Se ha reconocido, por ejemplo, que muchas composiciones a base de HFC son particularmente muy adecuadas para uso como agentes de soplado en métodos para obtener espumas rígidas.

- 15 Como es conocido en la técnica, muchas espumas rígidas, incluyendo espumas rígidas de poliuretano e isocianato, se producen haciendo reaccionar reactivos polimerizantes en presencia de una composición de agente de soplado. Véase, por ejemplo, Saunders y Frisch, Volúmenes I y II Polyurethanes Chemistry y Technology (1962), que se incorpora aquí como referencia. En general, a medida que se hacen reaccionar los reactivos de la polimerización, el agente de soplado reacciona con uno o más de los agentes polimerizantes, o preferiblemente se vaporiza por la exotermia de la mezcla de reacción, para formar un gas. Este gas es encapsulado entonces por el polímero de la
- 20 mezcla de reacción, para crear celdas que expanden la mezcla polimérica. Tras la expansión, la mezcla polimérica se cura para formar una espuma rígida de celda cerrada.

- Se ha apreciado que los HFC, al igual que muchos otros fluorocarbonos, tienden a ser tanto enormemente volátiles como relativamente inertes en las condiciones convencionales de producción de espumas. En consecuencia, en tales condiciones, los HFC tienen a vaporizarse para formar vapor de HFC, que puede ser encapsulado por una
- 25 amplia variedad de mezclas poliméricas para formar espumas rígidas. Las espumas producidas usando tales agentes de soplado a base de HFC tienden a mostrar características térmicas deseables, y, de este modo, los HFC se han identificado como agentes de soplado sustitutos potenciales de interés.

- Se ha reconocido además que se pueden obtener ciertos beneficios usando composiciones de agente de soplado que comprenden no solo los HFC, sino también agua. En las condiciones convencionales de formación de espumas,
- 30 el agua tiende a reaccionar con ciertos agentes reaccionantes de la polimerización para formar dióxido de carbono, que puede ser encapsulado por la mezcla de reacción de la polimerización para formar celdas. En consecuencia, el agua contribuye a la formación de celdas en espumas, y es adecuada para uso en agentes de soplado. Además, debido a que el agua es muy deseable medioambientalmente, y tiene un coste pequeño asociado con ella, se puede usar conjuntamente con los HFC para formar composiciones de agente de soplado que son más
- 35 medioambientalmente deseables y más baratas que las composiciones que comprenden los HFC solos.

- Desafortunadamente, aunque el agua es muy beneficiosa para uso en agentes de soplado desde los puntos de vista tanto medioambiental como de coste, se han reconocido varias desventajas asociadas con el uso de agua, que contrarrestan estos beneficios. Por ejemplo, una desventaja asociada con el agua es que los agentes de soplado que contienen agua tienden a producir espumas que tienen peores propiedades térmicas, incluyendo peor
- 40 aislamiento térmico, que los agentes de soplado libres de agua. (Véanse, por ejemplo, Sato H., et al., "Novel Polyols for All Water-Blown and HCFC-141b Blown Rigid Polyurethane Foams", Chemical Divisional R&D Report, Published Polyurethanes Expo'99 International Technical Conference & Exposition, 9/ 12-15, 1999; y la patente U.S. nº 5.296.516 (expedida a BASF Corp.), incorporados aquí como referencia). Como se señala anteriormente, el agua tiende a ayudar en el soplado de espumas, produciendo dióxido de carbono. Sin embargo, el dióxido de carbono tiende a ser un gas aislante muy pobre, que tiene tanto una mala conductividad térmica del vapor como una
- 45 velocidad muy rápida de difusión. Por esta razón, las espumas sopladas con dióxido de carbono tienden a tener características térmicas, incluyendo aislamiento térmico, peores que las espumas sopladas con hidrofluorocarbonos solos.

- De hecho, como reconocerán los expertos en la técnica, se espera que las características de aislamiento térmico de una espuma empeoren significativamente a medida que aumenta la cantidad de agua en la composición usada para soplar la espuma (se encapsula más dióxido de carbono en la espuma, y de este modo la espuma tiende a tener
- 50 peores características asociadas con el dióxido de carbono). En consecuencia, a menudo es deseable minimizar la cantidad de agua usada en los agentes de soplado, para evitar tales características pobres de la espuma.

- Otra desventaja asociada con el uso de agua en agentes de soplado es que las espumas producidas usando
- 55 agentes de soplado que contiene agua tienden a degradarse más rápidamente a medida que aumenta la cantidad

de agua en el agente de soplado. Como es conocido la técnica, los gases encapsulados en espumas de celdas cerradas tienden a salir de las espumas por difusión a lo largo del tiempo, dando como resultado un “envejecimiento” indeseable de la espuma. Como se usa aquí, el término “envejecimiento” se refiere generalmente a la degradación física de una espuma, y/o a una disminución en el aislamiento térmico asociado con una espuma. Se ha determinado que el dióxido de carbono tiende a salirse más rápidamente por difusión de las espumas sopladas (tiene un mayor coeficiente de difusión) que los gases fluorocarbonados. En consecuencia, las espumas que contienen un mayor porcentaje de dióxido de carbono (soplado con una mayor cantidad de agua) tienden a expulsar por difusión una mayor cantidad del gas a lo largo del tiempo, y por lo tanto envejecen de forma más rápida que las espumas que contienen menores niveles de dióxido de carbono.

De este modo, se ha reconocido la necesidad de composiciones medioambientalmente deseables y efectivas desde el punto de vista del coste que se puedan usar como agentes de soplado para producir espumas que tienen buenas propiedades térmicas. En particular, se ha identificado la necesidad de composiciones que contienen HFC y agua que produzcan espumas que tengan características deseables, incluyendo un buen aislamiento térmico y buenas características de “envejecimiento”, que no se vean alteradas significativamente a pesar de cambios relativamente significativos en la cantidad de agua en ellas. Desafortunadamente, tales composiciones no son solamente poco comunes, sino también impredecibles.

Sumario de la invención

Según la presente invención, en la reivindicación 1 se define un método para preparar composiciones de espumas de poliuretano y de poliisocianurato.

Descripción de la invención y realizaciones preferidas

Se ha encontrado que variaciones relativamente significativas en la cantidad de agua en las composiciones de agente de soplado usadas en la invención dan como resultado cambios inesperadamente pequeños en las propiedades térmicas asociadas con espumas sopladas con tales composiciones. Más específicamente, se ha encontrado que las composiciones que comprenden 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (“HFC-245fa”), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (“HFC-365mfc”), y agua, mantienen inesperadamente propiedades térmicas relativamente constantes. Es decir, las composiciones de agente de soplado usadas en la presente invención, que comprenden cantidades relativamente más elevadas de agua, se pueden usar para producir espumas que tienen propiedades térmicas que son al menos tan buenas, o incluso mejores, que las propiedades térmicas de las espumas formadas usando las composiciones de agente de soplado que comprenden menores cantidades de agua. Debido a que la cantidad de agua en las composiciones de agente de soplado para uso en la invención pueden variar significativamente, y se pueden introducir mayores cantidades de agua sin reducir significativamente las características térmicas de las espumas producidas con ellas, la presente invención permite la producción de composiciones de agente de soplado medioambientalmente más deseables y más baratas, que se pueden usar para producir espumas que tienen características térmicas deseables.

Se ha apreciado que se puede usar inesperadamente el método de la presente invención para soplar espumas que tienen propiedades térmicas consistentemente deseables, a pesar de una variación relativamente significativa en el contenido de agua a lo largo del intervalo de las composiciones. Por ejemplo, una medida de las propiedades de aislamiento térmico de las espumas es su “factor k”. La expresión “factor k” se refiere generalmente a la velocidad de transferencia de energía calorífica por conducción a través de un pie cuadrado de un material homogéneo de una pulgada de grosor en una hora, en el que hay una diferencia de un grado Fahrenheit perpendicularmente a lo largo de las dos superficies del material. Puesto que la utilidad de las espumas de celdas cerradas se basa, al menos en parte, en sus propiedades de aislamiento térmico, es ventajoso y deseable producir espumas rígidas que tengan factores k bajos. Sorprendentemente, y frente a la sabiduría convencional, se ha descubierto que, cuando se usa una composición de agente de soplado que comprende cantidades relativa y significativamente mayores de agua, según se reivindica, se pueden producir espumas que tienen factores k que son al menos aproximadamente tan bajos, o incluso menores, que los factores k de espumas formadas usando composiciones comparables que comprenden menores cantidades de agua.

Además, se ha descubierto inesperadamente que las espumas producidas por el método de la presente invención tienden a tener características de envejecimiento muy beneficiosas. En particular, se ha determinado que tales espumas tienden a envejecer a una velocidad aproximadamente igual o menor que la velocidad de degradación de las espumas sopladas con composiciones de agente de soplado similares que contienen menos agua.

Según ciertas realizaciones, las composiciones de agente de soplado usadas en la presente invención comprenden de 1 a 98 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, de 1 a 98 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, y de 8 por ciento en peso a 15 por ciento en peso de agua. Según ciertas realizaciones preferidas, las presentes composiciones comprenden de 1 a 98 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, de 1 a 98 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, y de 8 por ciento en peso a 13 por ciento en peso de agua. (Todos los porcentajes en peso descritos aquí se refieren al porcentaje en peso basado en el peso total de las

composiciones de HFC/agua, excepto que se especifique de otro modo).

El método de la presente invención comprende hacer reaccionar y espumar una mezcla de ingredientes que reaccionan para formar una espuma de poliuretano o de poliisocianurato en presencia de las composiciones de agente de soplado descritas anteriormente, y se usa preferiblemente para producir una espuma de celda cerrada.

- 5 Según la presente invención, se pueden usar o adaptar para uso cualesquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, tales como los descritos en "Polyurethanes Chemistry and Technology," Volúmenes I y II, Saunders y Frisch, 1962, John Wiley y Sons, New York, NY, que se incorpora aquí como referencia. En general, tales métodos preferidos comprenden preparar espumas de poliuretano o de poliisocianurato combinando un isocianato, un poliol o mezcla de polioles, un agente de soplado o mezcla de agentes de soplado que comprende una o más de las
- 10 composiciones de agente de soplado descritas anteriormente, y otros materiales, tales como catalizadores, tensioactivos, y, opcionalmente, pirorretardantes, colorantes u otros aditivos. En muchas aplicaciones, es conveniente proporcionar los componentes para las espumas de poliuretano o de poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Muy típicamente, la formulación de espuma se premezcla en dos componentes. El isocianato y opcionalmente ciertos tensioactivos y agentes de soplado comprenden el primer componente, denominado
- 15 habitualmente como el componente "A". El poliol o mezcla de polioles, el tensioactivo, los catalizadores, los agentes de soplado, el pirorretardante, y otros componentes que reaccionan con el isocianato comprenden el segundo componente, denominado habitualmente como el componente "B". En consecuencia, las espumas de poliuretano o de poliisocianurato se preparan fácilmente juntando los componentes de los lados A y B mediante mezclado manual para pequeñas preparaciones, y, preferiblemente, mediante técnicas de mezclado en máquina para
- 20 formar bloques, baldosas, laminados, paneles de vertido en el lugar, y otros artículos, espumas aplicadas mediante pulverización, masas de burbujas, y similares. Opcionalmente, se pueden añadir, como una tercera corriente al sitio de reacción o a la cabeza de la mezcla, otros ingredientes tales como pirorretardantes, colorantes, agentes de soplado auxiliares, e incluso otros polioles. Sin embargo, de forma muy conveniente, todos se incorporan en un componente B, como se describe anteriormente.
- 25 También se pueden incorporar, en la mezcla de agentes de soplado, agentes dispersantes, estabilizadores de celdas, y tensioactivos. Los tensioactivos, mejor conocidos como aceites de silicona, se añaden para que sirvan como estabilizadores de las celdas. Algunos materiales representativos se venden con los nombres de DC-193, B-8404, y L-5340, que son, generalmente, copolímeros de bloques de polisiloxano polioxilalquileo, tales como los descritos en las patentes U.S. nº 2.834.748, 2.917.480, y 2.846.458. Otros aditivos opcionales para la mezcla de
- 30 agentes de soplado pueden incluir pirorretardantes tales como fosfato de tri(2-cloroetilo), fosfato de tri(2-cloropropilo), fosfato de tri(2,3-dibromopropilo), fosfato de tri(1,3-dicloropropilo), fosfato diamónico, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, policloruro de vinilo, y similares.

- Hablando de forma general, la cantidad de agente de soplado presente en la mezcla amasada está dictada por las densidades deseadas de la espuma de los productos de espumas de poliuretano o de poliisocianurato finales. Las
- 35 proporciones, en partes en peso, del agente de soplado total o mezcla de agentes de soplado pueden estar dentro del intervalo de 1 a 60 partes de agente de soplado por 100 partes de poliol. Preferiblemente se usan de 10 a 35 partes en peso de la presente composición, por 100 partes en peso de poliol.

- Los componentes de las composiciones de la invención son materiales conocidos que están comercialmente disponibles o se pueden preparar por métodos conocidos. Preferiblemente, los componentes tienen una pureza
- 40 suficientemente elevada para evitar la introducción de influencias adversas sobre las propiedades de enfriamiento o de calentamiento, propiedades de ebullición constante, o propiedades de los agentes de soplado del sistema. En el caso de inhaladores de dosis medidas, para la fabricación de estos materiales se puede usar el actual Buen Procedimiento de Fabricación relevante.

- Se pueden añadir componentes adicionales para adecuar las propiedades de las composiciones de la invención según se necesite. A título de ejemplo, se pueden añadir auxiliares de la solubilidad en aceite, en el caso en el que las composiciones de la invención se usen como refrigerantes. También se pueden añadir estabilizadores y otros
- 45 materiales, para potenciar las propiedades de las composiciones de la invención.

EJEMPLO

- El siguiente ejemplo es solo para referencia, ya que las composiciones de agente de soplado usadas están fuera del
- 50 alcance de las reivindicaciones. Todas las partes y porcentajes están en peso, excepto que se especifique de otro modo. Se usaron los siguientes materiales.

Mezcla de polioles: Una mezcla de poliéster polioles comercialmente disponible de Dow, Huntsman, y KOSA, que tienen números de hidroxilo que oscilan desde 315 hasta 630.

- Tensioactivo: Un tensioactivo no basado en silicona, que está comercialmente disponible de Air Products and
- 55 Chemicals.

Glicerina: que está comercialmente disponible.

Catalizador A: Un catalizador a base de amina terciaria, que está comercialmente disponible de Air Products and Chemicals.

5 Pirorretardante: Un pirorretardante a base de un fosfato inorgánico, que está comercialmente disponible de Akzo Nobel.

Ejemplo 1

10 Se prepararon dos espumas ("Experimento 1" y "Experimento 2") mediante un procedimiento general denominado habitualmente como "mezclamiento en banda". Para cada agente de soplado o par de agentes de soplado, se preparó una premezcla de polioli, tensioactivo, y catalizadores, en las mismas proporciones presentadas en la Tabla 1. Se mezclaron aproximadamente 100 gramos de cada formulación. La premezcla se mezcló en un bote de pintura de 32 onzas, y se agitó a aproximadamente 1.500 rpm con una mezcladora con una ITC de 2" (5,08 cm) de diámetro, de Conn, hasta que se logró una mezcla homogénea.

15 Cuando el mezclamiento estuvo terminado, el bote se cubrió y se colocó en un frigorífico controlado a 50°F. El agente de soplado de la espuma o el par premezclado de agentes de soplado también se almacenó en botellas a presión, a 50°F. El componente A se conservó en recipientes cerrados herméticamente, a 70°F.

20 El agente de soplado enfriado previamente se añadió a la premezcla en la cantidad requerida. Los contenidos se agitaron durante dos minutos con una cuchilla de mezclamiento ITC de 2" (5,08 cm) de diámetro, de Conn, que gira a 1.000 rpm. Después de esto, la vasija de mezclamiento y los contenidos se volvieron a pesar. Si hubo pérdida de peso, se añadió agente de soplado o mezcla a la disolución, para reponer cualquier pérdida de peso. El bote se cubrió entonces, y se volvió a colocar en el frigorífico.

25 Después de que los contenidos se enfriaron nuevamente hasta 50°F, aproximadamente 10 minutos, la vasija de mezclamiento se retiró del frigorífico y se llevó a la estación de mezclamiento. Se añadió rápidamente al componente B una porción pesada previamente de componente A, isocianurato; los ingredientes se mezclaron durante 10 segundos usando una cuchilla mezcladora ITC de 2" (5,08 cm) de diámetro, de Conn, a 3.000 rpm, y se vertieron en una caja de cartón de 8" x 8" x 4" para tartas, y se dejó que aumentara de volumen. Los tiempos libres de crema, de iniciación, de gel y de pegajosidad se registraron para las muestras de espuma de poliuretano individuales.

30 Se dejó curar a las espumas en las cajas, a temperatura ambiente, durante al menos 24 horas. Después de curar, los bloques se recortaron hasta un tamaño uniforme, y se midieron las densidades. Cualquier espuma que no cumplió la especificación de densidad $1,9 \pm 0,1 \text{ lb/ft}^3$ se descartó, y se prepararon nuevas espumas.

Después de asegurarse de que todas las espumas cumplen las especificaciones de densidad, las espumas se ensayaron para determinar el factor k según ASTM C518, usando una temperatura media de 36,5°F. En la Tabla 1 se dan los resultados del factor k.

35 Como se ilustra claramente mediante los datos en la Tabla 1, las espumas del experimento 1 y 2 no tienen solo datos de envejecimiento equivalentes, sino también los factores k de las espumas producidas usando los diferentes agentes de soplado están dentro de 0,0003. Incluso de forma más inesperada, los factores k de la espuma obtenida a partir del agente de soplado del experimento 1 (que comprende cuatro veces la cantidad de agua del experimento 2) es menor que el de la espuma del experimento 2.

Tabla 1

Componente (% en peso)	Experimento 1	Experimento 2
Mezcla de polioli	95,5	95,5
Glicerina	4,6	4,6
Tensioactivo	1,0	1,0
Catalizador	1,8	1,8
Pirorretardante	12,0	12,0
Agua	2,0	0,5

Componente (% en peso)	Experimento 1	Experimento 2
245fa	12,2	17,6
365mfc	13,5	19,4
Reactividad		
Tiempo de gel	30	28
Densidad	1,91	1,87
Conductividad térmica	Inicial	
Factor k @ 36,5°F	0,1418	0,1421
	Día 84	
Factor k @ 36,5°F	0,1682	0,1685

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar composiciones de espuma de poliuretano y de poliisocianurato, que comprende hacer reaccionar y espumar una mezcla de ingredientes que reaccionan para formar espumas de poliuretano o de poliisocianurato en presencia de una composición de agente de soplado que comprende a 1 a 98% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, de 1 a 98% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, y de 8 a 15% en peso de agua.
- 5