



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 562**

51 Int. Cl.:
C09K 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02737331 .5**

86 Fecha de presentación : **03.06.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1421150**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54 Título: **Composiciones de hidrofluorocarbonos y metanol.**

30 Prioridad: **01.06.2001 US 295185 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **Honeywell International, Inc.**
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, New Jersey 07962-2245, US

72 Inventor/es: **Bogdan, Mary, C.;**
Cook, Kane, D.;
Pham, Hang, T.;
Knopeck, Gary, M. y
Singh, Rajiv, R.

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

Composiciones de hidrofluorocarbonos y metanol.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a composiciones que comprenden un componente de hidrofluorocarbono ("HFC") y un componente no-HFC. Más específicamente, la presente invención se refiere a gamas de composiciones HFC/metanol que tienen puntos de ebullición que son inesperadamente bajos y relativamente constantes, y usos de las mismas.

Antecedentes

Las composiciones basadas en hidrofluorocarbonos son interesantes para uso como sustitutivos de composiciones de clorofluorocarbonos ("CFC") y/o hidroc fluorocarbonos ("HCFC"), que tienden a ser indeseables desde el punto de vista del medio ambiente. En particular, los solicitantes han reconocido que las composiciones que comprenden mezclas de hidrofluorocarbono ("HFC") son interesantes para uso en una extensa gama de aplicaciones, con inclusión del uso como propelentes en composiciones de aerosol u otras composiciones pulverizables. Lamentablemente, los solicitantes han identificado cierto número de desventajas asociadas con la adaptación de los HFCs para uso en aerosoles.

Una de dichas desventajas es una insolubilidad de los HFC's con muchos de los lubricantes utilizados comúnmente en aplicaciones de refrigeración y pulverización. Los solicitantes reconocen, en cambio, que la mezcla del HFC con ciertos agentes solubilizantes no-HFC puede mejorar la solubilidad de la composición con tales lubricantes. En dichas realizaciones, es sumamente ventajoso, si no necesario, que las composiciones HFC/no-HFC sean solubles con los lubricantes que se utilizan en las aplicaciones convencionales de los CFC tales como el aceite refrigerante de poliol-éster CASTROL SW2 y el aceite refrigerante de poliol-éster LUBRIKUHLE 130 ESTER.

Aunque la mezcla de un HFC con una sustancia no-HFC particular tiende a mejorar su solubilidad, la introducción de la sustancia no-HFC particular tiende también a tener consecuencias negativas. En primer lugar, la sustancia no-HFC aumenta la inflamabilidad de la composición. Los solicitantes han llegado a la conclusión de que la solubilidad y la inflamabilidad son a menudo requisitos conflictivos, dado los componentes de una composición que tienden a aumentar la solubilidad con los aceites lubricantes tienden también a aumentar la inflamabilidad de dichos compuestos. Por esta razón, existe necesidad de mezclas HFC/no-HFC que no sólo sean suficientemente solubles en los lubricantes convencionales, sino que sean también relativamente ininflamables.

Además de la inflamabilidad, el componente no-HFC tiende a aumentar la sensibilidad del punto de ebullición de la composición a los cambios de composición. Los botes de aerosoles convencionales y otros pulverizadores conocidos en la técnica están diseñados para funcionar con fluidos que tienen una presión y vapor y un punto de ebullición específicos. Si las características presión de vapor/punto de ebullición de un fluido a pulverizar son diferentes de las características específicas para las cuales se ha diseñado el pulverizador, el pulverizador no funcionará. Por ejemplo, en ciertos casos, un pulverizador diseñado para trabajar con una composición que tenga un punto de ebullición de 50°C, no funcionará a menudo con una composición que tenga un punto de ebullición que difiere en tan poco como 1°C o más.

Lamentablemente, como se conoce en la técnica, la combinación de dos o más constituyentes para formar una composición HFC/no-HFC da a menudo como resultado composiciones en las cuales cambios relativamente pequeños en las concentraciones relativas de los componentes dan como resultado cambios relativamente grandes en el punto de ebullición y la presión de vapor. Por ejemplo, si una sustancia no-HFC tiene un punto de ebullición más alto que el HFC (lo que es probable cuando la sustancia no-HFC es un agente solubilizante), entonces se comprende generalmente que el punto de ebullición de la composición HFC/no-HFC aumentará a medida que se incrementa la concentración del componente no-HFC. Este aumento en el punto de ebullición puede ser importante, especialmente si el componente no-HFC tiene un punto de ebullición elevado. De acuerdo con ello, cambios relativamente pequeños en la concentración relativa de componentes en una composición pueden tener un efecto relativamente grande sobre el punto de ebullición de la composición. Como se ha mencionado arriba, los aparatos de pulverización y refrigeración son generalmente intolerantes a los cambios en el punto de ebullición de las composiciones utilizadas con ellos.

A la vista de lo que antecede, los solicitantes aprecian que son deseables mezclas de HFC que tengan un punto de ebullición relativamente constante, es decir, un punto de ebullición que cambie en una magnitud relativamente pequeña a medida que cambian las concentraciones relativas de los componentes. Específicamente, un punto de ebullición/presión de vapor relativamente constante facilitaría el uso de una extensa gama de composiciones con un número relativamente pequeño de dispositivos de pulverización. Lamentablemente, las mezclas HFC/no-HFC que tienen tales propiedades de punto de ebullición relativamente constante son infrecuentes e impredecibles.

Por consiguiente, existe necesidad de una mezcla de HFC que sea soluble en los lubricantes, siendo al mismo tiempo ininflamable y teniendo un punto de ebullición relativamente constante a lo largo de una gama de concentraciones variables de los constituyentes. La presente invención satisface esta necesidad entre otras.

El documento WO 00/36046 A se refiere a composiciones que comprenden 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y más de 5% en peso de al menos un compuesto fluorado ininflamable, y el uso de las misma.

Descripción detallada de la realización preferida

La presente invención resuelve los inconvenientes arriba mencionados proporcionando composiciones HFC que no sólo son solubles en los lubricantes convencionales, sino que exhiben además un punto de ebullición relativamente constante y son ininflamables. Específicamente, los solicitantes han identificado una composición que comprende un componente HFC, a saber una mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano ("HFC-365mfc") y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ("HFC-245fa"), y un agente solubilizante no-HFC, concretamente metanol.

Esta composición tiene un punto de ebullición notablemente constante con respecto a los cambios de composición y exhibe incluso características "cuasi-azeotrópicas". Tal como se utiliza en esta memoria, el término "cuasi azeotrópico" hace referencia a una característica de una mezcla cuyo punto de ebullición cae fuera de los puntos de ebullición máximo y mínimo del componente HFC y el componente no-HFC de la composición. En la presente invención, la composición tiene un punto de ebullición que es inferior al punto de ebullición tanto del componente HFC (es decir la mezcla de HFC-365mfc y HFC-245fa) y el componente no-HFC (es decir, el metanol). Esto es sorprendente, especialmente cuando se considera el hecho de que el punto de ebullición de metanol es muy superior a los puntos de ebullición de HFC-365fc o HFC-254fa. Debe entenderse que aun cuando la composición de la presente invención tiene un punto de ebullición inferior al componente HFC, la misma no tiene necesariamente un punto de ebullición inferior a cada uno de los HFCs en el componente HFC (es decir, HFC-365mfc y HFC-245fa individualmente). De hecho, en este caso, la composición no tiene un punto de ebullición inferior a HFC-245fa, de lo que se deriva su caracterización como un cuasi-azeótropo más bien que un azeótropo.

Sin quedar ligados o limitados por ninguna teoría particular, los solicitantes sospechan que las características cuasi-azeotrópicas de la composición tienen a estabilizar en cierto grado la concentración relativa de los componentes en la composición durante la vaporización. Más específicamente, dado que la composición tiene un punto de ebullición menor que los componentes HFC y no-HFC, puede existir cierta tendencia durante la vaporización a que la concentración relativa de los componentes grave hacia una relación particular en la cual la composición tiene el punto de ebullición mínimo. En este punto, la vaporización de la composición tendría relativamente poco impacto sobre las concentraciones relativas de los componentes HFC y no-HFC - es decir, la composición manifestará características azeotrópicas. Como es bien sabido, si la concentración relativa de los componentes es estable durante la vaporización, el punto de ebullición de la composición se mantendrá estable.

Debe entenderse, sin embargo, que la composición de la presente invención no se comportará como un azeótropo auténtico, dado que el constituyente HFC-245fa del componente HFC tiene un punto de ebullición menor que el de la composición. De acuerdo con ello, a medida que la composición se vaporiza, el HFC-245fa se vaporizará a una tasa mayor y por consiguiente cambiará la concentración relativa del componente HFC. Un cambio en la concentración relativa del componente HFC afectará a la concentración relativa de los componentes HFC y no-HFC, lo cual, a su vez, afectará al punto de ebullición de la composición. Se sospecha, sin embargo, que este efecto sobre el punto de ebullición se verá moderada en buena medida por las características cuasi-azeotrópicas de la composición.

Además de las características cuasi-azeotrópicas de la composición, los solicitantes han observado también que la composición tiene un punto de ebullición relativamente constante. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "composición de punto de ebullición relativamente constante" hace referencia generalmente a una composición, que comprende dos o más constituyentes en los cuales un cambio relativo en los constituyentes de la composición da como resultado un cambio menor que el esperado en el punto de ebullición de la composición. La mayoría de los puntos de ebullición de las composiciones pueden predecirse utilizando cierto número de métodos conocidos en la técnica. Quizás el enfoque más común es la utilización del Modelo de Solución Regular (ilustrado en Acree, Jr., "Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions", Academic Press (1984) 90-97, 180-189 y Prausnitz, Litchenthaler, Azevedo "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, Inc. (2ª edición, pp. 279-290). Para propósitos de explicación y simplificación, cualquier referencia en esta memoria a puntos de ebullición "esperados", cambios en los mismos, o datos concernientes a ellos puede suponerse que se calcula utilizando el Modelo de Solución Regular a no ser que se indique otra cosa. Cualquier composición en la cual el cambio en el punto de ebullición es menor que el predicho se considera como una composición de punto de ebullición relativamente constante para los propósitos de la presente invención.

Los solicitantes han descubierto inesperadamente que la composición de la presente invención es una composición de punto de ebullición relativamente constante. Adicionalmente, a pesar de las cantidades relativamente mayores de metanol inflamable presentes en las composiciones de esta invención, los solicitantes han descubierto inesperadamente que tales composiciones son relativamente poco inflamables hasta ininflamables. Los solicitantes han medido la inflamabilidad de las composiciones de la presente invención utilizando un ensayo de inflamabilidad en vidrio de reloj, en el cual se pone una cantidad dada de composición en un vidrio de reloj y se hace pasar una llama sobre el vidrio, y han descubierto que composiciones que contienen tanto como 10% en peso de metanol o más son ininflamables.

En una realización preferida, la composición está constituida esencialmente por los componentes HFC y no-HFC. La concentración del componente no-HFC en la composición es, preferiblemente desde mayor que 0 a aproximadamente 13% en peso, de modo más preferible, desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, de modo

todavía más preferible desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6% en peso, y de modo aún más preferible, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 5% en peso.

- La concentración relativa de HFC-365mfc y HFC-245fa en el componente HFC puede variar de acuerdo con la aplicación y puede ser optimizada por una persona experta en la técnica. Por ejemplo, se han obtenido resultados adecuados utilizando relaciones de concentración HFC-365mfc:HFC-245fa (% en peso) de 25:75, 50:50, y 75:25.

Usos de las composiciones

- Las presentes composiciones tienen utilidad en una extensa gama de aplicaciones. Por ejemplo, una realización de la presente invención se refiere al uso de las presentes composiciones como propelentes/disolventes en composiciones pulverizables. En general, las composiciones de tipo pulverizable comprenden un material a pulverizar y un propelente/disolvente o mezcla de propelentes/disolventes. Para que las composiciones pulverizables sean útiles, es necesario que el material a pulverizar sea relativa o sustancialmente soluble en los propelentes/disolventes a utilizar. Si bien muchos HFCs son disolventes deficientes para muchos materiales pulverizables convencionales, los solicitantes han reconocido que las composiciones de la presente invención exhiben solubilidad relativamente alta con tales materiales, siendo además al mismo tiempo ininflamables.

- Cualquiera de una extensa gama de materiales pulverizables puede utilizarse en asociación con las composiciones de la presente invención para producir las presentes composiciones pulverizables. Ejemplos de materiales adecuados incluyen, sin limitación, aceites y otros lubricantes, agentes de desmoldeo, limpiadores, agentes de pulimentación, materiales medicinales, tales como medicamentos anti-asma y anti-halitosis, así como materiales cosméticos, tales como desodorantes, perfumes, sprays para el cabello, etcétera.

- Las composiciones pulverizables de la presente invención pueden comprender adicionalmente cualquiera de una extensa gama de ingredientes inertes, disolventes adicionales, y otros materiales utilizados convencionalmente en composiciones pulverizables.

- En otras realizaciones, las composiciones de la presente invención se utilizan como refrigerantes en cualquiera de una gran diversidad de sistemas de refrigeración. En ciertas realizaciones preferidas, las composiciones de la presente invención pueden utilizarse en sistemas de refrigeración que contienen un lubricante utilizado convencionalmente con refrigerantes CFC, tales como aceites minerales, aceites de silicona, etcétera. Si bien los refrigerantes que contienen HFC tienden a ser deficientemente solubles con los lubricantes de refrigeración convencionales, y por consiguiente tienden a ser incompatibles con tales lubricantes, los solicitantes han reconocido que la solubilidad relativa de las presentes composiciones los hace adecuados y en algunos casos, candidatos ideales para uso con lubricantes convencionales. Adicionalmente, la naturaleza de ebullición relativamente constante de las composiciones de la presente invención las hace aún más deseables para uso como refrigerantes en muchas aplicaciones.

- En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención pueden utilizarse para readaptar los sistemas de refrigeración que contienen refrigerantes de CFC y lubricantes convencionales. Preferiblemente, los presentes métodos implican recargar un sistema refrigerante que contiene un refrigerante clorado y un lubricante que comprende los pasos de (a) retirar el refrigerante clorado del sistema de refrigeración en tanto que se retiene una porción sustancial del lubricante en dicho sistema; y (b) introducir en el sistema una composición de la presente invención. Como se utiliza en esta memoria, la expresión "porción sustancial" hace referencia generalmente a una cantidad de lubricante que es al menos aproximadamente 50% (en peso) de la cantidad de lubricante contenida en el sistema de refrigeración antes de la retirada del refrigerante clorado. Preferiblemente, la porción sustancial de lubricante en el sistema de acuerdo con la presente invención es una cantidad de al menos aproximadamente 60% del lubricante contenido originalmente en el sistema de refrigeración, y de modo más preferible una cantidad de al menos aproximadamente 70%. Como se utiliza en esta memoria, la expresión "sistema de refrigeración" hace referencia generalmente a cualquier sistema o aparato, o cualquier parte o porción de dicho sistema o aparato, que emplea un refrigerante para proporcionar enfriamiento. Tales sistemas de refrigeración incluyen, por ejemplo, acondicionadores de aire, frigoríficos eléctricos, congeladores, sistemas de refrigeración para transporte, sistemas de refrigeración comerciales y análogos.

- Los expertos en la técnica reconocerán que los sistemas de refrigeración utilizados en los métodos de la presente invención comprenden generalmente una cámara en la cual están contenidos a la vez un refrigerante y un lubricante y a través de la cual pueden circular el refrigerante y el lubricante. De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, el paso de retirada (a) comprende retirar un refrigerante clorado de un sistema de refrigeración, especialmente de una cámara dentro del sistema, mientras que se deja una cantidad sustancial de lubricante, y preferiblemente un lubricante basado en hidrocarburos, en el sistema.

- Puede utilizarse cualquiera de una extensa gama de métodos conocidos para retirar refrigerantes clorados de un sistema de refrigeración en tanto que se deja en el sistema menos que una porción principal del lubricante. De acuerdo con realizaciones preferidas, el lubricante es un lubricante basado en hidrocarburos y el paso de retirada da como resultado que al menos aproximadamente 90%, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 95%, de dicho lubricante queda en el sistema. Por ejemplo, dado que los refrigerantes son muy volátiles con relación a los lubricantes tradicionales basados en hidrocarburos (los puntos de ebullición de los refrigerantes son generalmente inferiores a 10°C, mientras que los puntos de ebullición de los aceites minerales son generalmente mayores que 200°C), el paso de retirada puede realizarse fácilmente extrayendo por bombeo los refrigerantes clorados en estado gaseoso de

un sistema de refrigeración que contiene lubricantes en estado líquido. Dicha retirada puede realizarse por cualquiera de diversas maneras conocidas en la técnica, que incluyen el uso de un sistema de recuperación de refrigerante, tal como el sistema de recuperación fabricado por Robinair de Ohio. Alternativamente, un recipiente de refrigerante enfriado y evacuado puede conectarse al lado de baja presión de un sistema de refrigeración de tal modo que el refrigerante gaseoso es aspirado al interior del recipiente evacuado y se retira. Además, puede conectarse un compresor a un sistema de refrigeración para bombear el refrigerante fuera del sistema a un recipiente evacuado. A la vista de la exposición anterior, las personas con experiencia ordinaria en la técnica podrán retirar fácilmente los lubricantes clorados de los sistemas de refrigeración y proporcionar un sistema de refrigeración que comprende una cámara que tiene en su interior un lubricante basado en hidrocarburos y está sustancialmente exento de cualquier refrigerante clorado de acuerdo con la presente invención.

En la presente invención puede utilizarse cualquiera de una extensa gama de métodos para introducir la composición refrigerante en un sistema de refrigeración que comprende un lubricante basado en hidrocarburos. Por ejemplo, un método comprende unir un recipiente de refrigerante al lado de baja presión de un sistema de refrigeración y conectar el compresor del sistema de refrigeración para desplazar el refrigerante al sistema. En tales realizaciones, el recipiente del refrigerante puede estar dispuesto sobre una balanza de tal modo que puede monitorizarse la cantidad de composición refrigerante que entra en el sistema. Cuando se ha introducido en el sistema una cantidad deseada de composición refrigerante, se detiene la carga. Alternativamente, está disponible comercialmente una extensa gama de instrumentos de carga, conocidos por los expertos en la técnica. De acuerdo con ello, a la vista de la exposición anterior, los expertos en la técnica podrán introducir fácilmente composiciones exentas de cloro en los sistemas de refrigeración de acuerdo con la presente invención sin experimentación excesiva.

En otras realizaciones adicionales, la presente invención proporciona composiciones transformables en espumas, y preferiblemente composiciones de espumas de poliuretano y poliisocianurato, y métodos de preparación de espumas. En tales realizaciones de espuma, se incluyen una o más de las presentes composiciones como agente de soplado en una composición transformable en espuma, composición que incluye preferiblemente uno o más componentes adicionales capaces de reaccionar y transformarse en espumas en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura alveolar, como es bien conocido en la técnica. Los presentes métodos comprenden preferiblemente proporcionar una composición de este tipo transformable en espuma y hacerla reaccionar en condiciones eficaces para obtener una espuma, y preferiblemente una espuma de celdillas cerradas. La invención se refiere también a una espuma, y preferiblemente una espuma de celdillas cerradas, preparada a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene un agente de soplado que comprende la composición de la invención.

Puede utilizarse o adaptarse cualquiera 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 and Sons, Nueva York, NY, para uso de acuerdo con las realizaciones de espuma de la presente invención. En general, tales métodos preferidos comprenden la preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato por combinación de un isocianato, un polioliol o mezcla de polioliol, un agente de soplado o mezcla de agentes de soplado que comprenden una o más de las presentes composiciones, y otros materiales tales como catalizadores, agentes tensioactivos y, opcionalmente, retardantes de la llama, colorantes u otros aditivos. Es conveniente en muchas aplicaciones proporcionar los componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Muy típicamente, la formulación de espuma se mezcla previa en dos componentes. El isocianato y opcionalmente ciertos agentes tensioactivos y agentes de soplado comprenden el primer componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "A". El polioliol o mezcla de polioliol, agente tensioactivo, catalizadores, agentes de soplado, retardante de la llama, y otros componentes reactivos con el isocianato constituyen el segundo componente, al que se hace referencia comúnmente como el componente "B". De acuerdo con ello, se preparan fácilmente espumas de poliuretano o poliisocianurato reuniendo los componentes parciales A y B sea por mezcla manual para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezcla mecánica para formar bloques, planchas, estratificados, paneles de vertido *in situ* y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, espumas ordinarias, y análogas. Opcionalmente, otros ingredientes tales como retardantes de la llama, colorantes, agentes de soplado auxiliares, e incluso otros polioliol pueden añadirse como una tercera corriente al cabezal mezclador o sitio de reacción. Muy convenientemente, sin embargo, todos ellos se incorporan en un solo componente B como se ha descrito arriba.

Pueden incorporarse también agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas y agentes tensioactivos en la mezcla de agentes de soplado. Se añaden agentes tensioactivos, mejor conocidos como aceites de silicona, para servir como estabilizadores de las celdillas. Algunos materiales representativos se venden bajo los nombres de DC-193, B-8404, y L-5340 que son, por lo general, co-polímeros de bloques polisiloxano-polioxiálquilenos tales como los descritos en las patentes U.S. Núms. 2.834.748, 2.917.480, y 2.846.458. Otros aditivos opcionales para la mezcla de agentes de soplado pueden incluir retardantes de la llama 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 halogenados aromáticos, óxido de antimonio, trihidrato de aluminio, poli(cloruro de vinilo), y análogos.

Hablando en términos generales, la cantidad de agente de soplado presente en la mixtura mezclada viene dictada por las densidades de espuma deseadas de los productos finales de espuma de poliuretano o poliisocianurato producidas. Las proporciones en partes en peso del agente de soplado total o mezcla de agentes de soplado pueden caer dentro del intervalo que va desde 1 a aproximadamente 60 partes de agente de soplado por 100 partes de polioliol. Con preferencia se utilizan desde aproximadamente 10 a aproximadamente 35 partes en peso de la presente composición por 100 partes en peso de polioliol.

ES 2 283 562 T3

Los componentes de la composición de la invención son materiales conocidos que están disponibles comercialmente o se pueden preparar por métodos conocidos. Preferiblemente, los componentes tienen una pureza suficientemente alta a fin de evitar la introducción de influencias adversas sobre las propiedades de enfriamiento o calentamiento, propiedades de ebullición constante, o propiedades de los agentes de soplado del sistema. En el caso de los inhaladores de dosis medidas, puede utilizarse el Good Manufacturing Process relevante actual para la fabricación de estos materiales.

Pueden añadirse componentes adicionales para adaptar las propiedades de las composiciones de la invención en caso necesario. A modo de ejemplo, pueden añadirse adyuvantes de solubilidad en aceite en el caso en que las composiciones de la invención se utilizan como refrigerantes. Pueden añadirse también estabilizadores y otros materiales para mejorar las propiedades de las composiciones de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparan tres muestras de componentes HFC A, B y C constituidas por HFC-365mfc y HFC-245fa. La muestra A se prepara utilizando aproximadamente 10 g de HFC-365mfc y aproximadamente 30 g de HFC-245fa, la muestra B se prepara utilizando aproximadamente 20 g de HFC-365mfc y aproximadamente 20 g de HFC-245fa, y la muestra C se prepara utilizando aproximadamente 30 g de HFC-365mfc y aproximadamente 10 g de HFC-245fa. Cada muestra se ensaya en cuanto a propiedades semejantes a azeótropo como se describe a continuación.

Se utiliza un ebulliómetro constituido por un tubo con camisa exterior de vacío provisto de condensador en cabeza. Se carga una muestra de componente en el ebulliómetro a la presión indicada en la Tabla 1 y se añade luego metanol en pequeños incrementos medidos. Se observa una disminución de la temperatura cuando se añade metanol a la mezcla, lo que indica que se forma una composición semejante a un azeótropo entre la composición de la muestra y el metanol. Desde aproximadamente 1 a aproximadamente 13 por ciento en peso de metanol, el punto de ebullición de la composición muestra/metanol cambia aproximadamente en 3°C o menos.

Las Tablas 1, 2 y 3 muestran las composiciones ensayadas (para las muestras A, B y C, respectivamente) y los puntos de ebullición asociados con ellas. La Figura 1 es un diagrama ternario de los puntos de ebullición indicados en las Tablas 1, 2 y 3 para las composiciones.

TABLA 1

% Peso 365mfc	% Peso 245 fa	% Peso MeOH	Punto Ebullición (°C)
25,00	75,00	0,00	17,2
24,86	74,58	0,56	17,1
24,58	73,75	1,67	16,5
24,31	72,93	2,76	16,5
24,05	72,14	3,82	16,4
23,79	71,36	4,86	16,5
23,53	70,60	5,87	16,6
23,28	69,85	6,87	16,7
23,04	69,12	7,84	16,8
22,80	68,41	8,79	16,8
22,57	67,71	9,73	16,9
		Presión atmosférica, 99,9 kPa (14,49 psia)	

ES 2 283 562 T3

TABLA 2

% Peso 365mfc	% Peso 245 fa	% Peso MeOH	Punto Ebullición (°C)
50,20	49,80	0,00	22,5
49,90	49,50	0,61	22,3
49,30	48,90	1,80	21,4
48,71	48,33	2,96	21,4
48,14	47,76	4,10	21,7
47,59	47,21	5,21	22,1
47,04	46,67	6,29	22,1
46,51	46,14	7,35	22,1
45,99	45,62	8,39	22,1
45,48	45,12	9,40	22,4
44,98	44,63	10,39	22,4
Presión atmosférica, 99,7 kPa (14,46 psia)			

TABLA 3

% Peso 365mfc	% Peso 245fa	% Peso MeOH	Punto Ebullición (°C)
76,5	23,5	0,00	30,5
76,25	23,42	0,33	30,1
75,27	23,11	1,63	27,6
74,29	22,82	2,89	28,7
73,35	22,53	4,12	28,7
72,43	22,25	5,32	28,2
71,54	21,97	6,49	28,4
70,66	21,71	7,63	28,6
69,81	21,45	8,74	28,6
68,98	21,19	9,83	28,7
68,17	20,94	10,89	28,7
67,37	20,70	11,93	28,7
66,60	20,46	12,94	28,7
Presión atmosférica, 100 kPa (14,57 psia)			

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la solubilidad de diversos lubricantes en las composiciones de esta invención.

Se añade a un vial de vidrio claro una composición de la presente invención a ensayar y se determina el peso de la mezcla. Se añade a la temperatura ambiente un lubricante convencional, concretamente uno de los indicados en la Tabla 4. Se cierra herméticamente el vial y se agita con moderación. Se observa luego la mezcla. La presencia de turbidez y/o de dos fases diferenciadas indica que el lubricante es insoluble en el disolvente. Un sistema monofásico homogéneo indica miscibilidad. Las solubilidades de diversos lubricantes convencionales se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

ACEITE o LUBRICANTE <u>CASTROL SW2 Aceite</u> <u>refrigerante de poliol-éster</u> (CASTROL)	SOLUBILIDAD, % PESO SOLUBLE > 5,0% PESO
<u>LUBRIKUH 130 Aceite</u> <u>refrigerante de poliol-éster</u> (LUBRIZOL)	SOLUBLE > 5,0% PESO
<u>MOBIL EAL 22 Aceite</u> <u>refrigerante de poliol-éster</u> (MOBIL/EXXON)	SOLUBLE > 5,0% PESO
<u>PAG PYROIL Aceite</u> refrigerante de polialquilglicol (UNION CARBIDE)	SOLUBLE > 5,0% PESO
<u>FOMBLIN AM 3001</u> <u>Aceite perfluorado</u> (AUSIMONT)	SOLUBLE > 5,0% PESO
<u>FOMBLIN 2001</u> <u>Aceite perfluorado</u> (AUSIMONT)	SOLUBLE > 5,0% PESO
<u>LD-4 (Fluido hidráulico</u> <u>que contiene fosfato de tributilo)</u> <u>(SKYDROL)</u>	SOLUBLE > 5,0% PESO
<u>FS-1265 fluid (300 centistokes)</u> Fluido de fluorosilicona <u>(DOW CORNING)</u>	SOLUBLE > 5,0% PESO

Ejemplo 3

Se mezclan cien (100) g de un poliéter que tiene un índice de hidroxilo de 380, resultado de la adición de óxido de propileno a una solución de sacarosa, propilenglicol y agua, con 2 g de un copolímero siloxano-poliéter como estabilizador de espumas, y 3 g de dimetilciclohexilamina. Con agitación, se mezclan concienzudamente 100 g de la mixtura con 15 g de una composición de la presente invención como agente de soplado. La mixtura resultante se

ES 2 283 562 T3

convierte en espuma con 152 g de 4,4'-diisocianatodifenilmetano bruto. La espuma rígida resultante se inspecciona y se encuentra que es de buena calidad.

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra que las espumas preparadas utilizando las composiciones semejantes a azeótropos descritas en esta invención como agentes de soplado de espumas exhiben factores k mejorados. En general, las formaciones utilizadas para preparar estas espumas se describen en la Tabla 5.

TABLA 5

Componente (partes en peso)	
Terate 2541 ¹	100,00
Tegostab B8433 ²	2,00
Polycat 8 ³	0,25
Dabco K-15 ³	2,80
Mezcla del presente componente HFC y metanol	38,00
Lupranate M70L ⁴	150,10
Índice	250

¹ Poliol de COSA; índice de hidroxilo = 240

² Agente tensioactivo de Goldschmidt Chemical Company

³ Catalizador de Air Products & Chemicals Inc.

⁴ Una mixtura polimetileno-poli(fenil-isocianato) que contiene aproximadamente 40% en peso de metilenobis(fenil-isocianato) siendo el resto polimetileno-poli(fenil-isocianato) que tiene una funcionalidad mayor que 2; peso equivalente de isocianato = aproximadamente 134; de BASF Corp.

Se utiliza para preparar todas las espumas el procedimiento general al que se hace referencia comúnmente como "mezcla manual". Para cada agente de soplado o par de agentes de soplado, se prepara una mezcla previa de poliol, Terate 2541, agente tensioactivo, Tegostab B8433, y catalizador, Dabco K-15 y Polycat 8, en las mismas proporciones indicadas en la Tabla 2. Se mezclan aproximadamente 2 kg para asegurarse de que la totalidad de las espumas en una serie dada se preparan con el mismo lote de mezcla previa madre. La mezcla previa se mezcla en un bote de pinturas de 1 galón (aprox. 3,78 l) y se agita a aproximadamente 1500 rpm con un mezclador ITC Conn de 5 cm (2") de diámetro hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Cuando se ha completado la mezcladura, se transfiere el material a una botella de vidrio de 1 galón, y se cierra herméticamente. La botella se pone luego en un frigorífico controlado a 10°C (50°F). Los agentes de soplado de la espuma se premezclan y se mantienen en el frigorífico junto con las latas de 0,95 litros (32 onzas) utilizadas como recipientes de mezcla. El componente A, isocianato, se mantiene en recipientes herméticamente cerrados a 21°C (70°F).

Para las preparaciones de espuma individuales, se pesa una cantidad de componente B igual al peso de la formulación en una lata de 0,95 litros (32 oz) preacondicionada a 10°C (50°F). Se añade a ello la cantidad requerida de la mezcla de agente de soplado, preacondicionada también a 10°C (50°F). Se agita el contenido durante 2 minutos con una paleta mezcladora ITC Conn de 5 cm (2") que gira a aproximadamente 1000 rpm. Después de esto, se pesan de nuevo el recipiente de mezcla y el contenido. Si existe pérdida de peso, se añade el agente de soplado que hierve a temperatura más baja para compensar la pérdida. Los contenidos se agitan durante 30 segundos adicionales, y el bote se introduce de nuevo en el frigorífico.

ES 2 283 562 T3

Después de enfriar de nuevo el contenido a 10°C (50°F), aproximadamente 10 minutos, se retira el recipiente de mezcla del refrigerador y se lleva a la estación de mezcla. Se añade rápidamente una porción previamente pesada del componente A, isocianato, al componente B, se mezclan los ingredientes durante 10 segundos utilizando una paleta mezcladora ITC Conn de 5 cm (2") de diámetro a 3000 rpm, se vierte el todo en una caja de cartón para pasteles de 20 cm x 20 cm x 10 cm (8" x 8" x 4") y se deja que suba la masa. Se registran los tiempos de crema, iniciación, gel y no pegajoso para las muestras de espuma de poliuretano individuales.

Se dejan curar las espumas en las cajas a la temperatura ambiente durante al menos 24 horas. Después del curado, se recortan los bloques a un tamaño uniforme y se miden las densidades. Se desechan cualesquiera espumas que no cumplan la especificación de densidad $32 \pm 1,6 \text{ kg/m}^3$ ($2,0 \pm 0,1 \text{ lb/ft}^3$), y se preparan espumas nuevas utilizando una cantidad ajustada de agente de soplado en la formulación para obtener la densidad especificada.

Después de comprobar que todas las espumas satisfacen las especificaciones de densidad, se ensayan las mismas respecto al factor k de acuerdo con ASTM C518. Se inspecciona la espuma rígida resultante y se encuentra que es de buena calidad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

un componente HFC constituido por 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,1,3,3-pentafluoro-propano; y
desde 1 a 13 por ciento en peso de un componente no-HFC constituido por metanol.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición está constituida por el componente HFC y el componente no-HFC.

3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde dicho componente HFC tiene un primer punto de ebullición a una presión dada y dicho componente no-HFC tiene un segundo punto de ebullición a dicha presión dada, y en donde dicha composición tiene un punto de ebullición a dicha presión dada que es menor que dichos puntos de ebullición primero y segundo.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho componente no-HFC está constituido por 1 a 10 por ciento en peso de metanol.

5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho componente no-HFC está constituido por 1 a 6 por ciento en peso de metanol.

6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho componente no-HFC está constituido por 2 a 5 por ciento en peso de metanol.

7. Una composición pulverizable que comprende un material a pulverizar y un propelente que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

8. Una composición refrigerante que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

9. Un método para recargar un sistema refrigerante que contiene un refrigerante clorado y un lubricante que comprende los pasos de:

(a) retirar el refrigerante clorado del sistema de refrigeración mientras que se retiene una porción sustancial del lubricante en dicho sistema; y

(b) introducir en dicho sistema una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

10. Un agente de soplado que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

11. Un método para producir una espuma que comprende transformar en espuma una composición que contiene una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Una mezcla previa de un poliol y un agente de soplado que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

13. Una composición de espuma con celdillas cerradas preparada por transformación en espuma de una composición transformable en espuma que contiene una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

Figura 1

Diagrama Ternario de Puntos de Ebullición

