

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 986**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2019** **PCT/US2019/035177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2019** **WO19236465**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2019** **E 19734965 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 3802656**

54 Título: **Espuma de poliuretano-poliisocianurato**

30 Prioridad:

05.06.2018 US 201862680883 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
14.08.2024

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

OGUNNIYI, ADEBOLA O.;
HU, AIPING;
AOU, KAORU;
YORK, ROBERT S.;
ROSE, MELISSA M.;
ANDERSON, ARNE y
MULKEY, DAVID K.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 976 986 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

Espuma de poliuretano-poliisocianurato

5 La presente invención se refiere a espuma de poliuretano-poliisocianurato que es adecuada como aislamiento flexible para cubiertas y otras aplicaciones de construcción.

10 Las espumas de poliuretano-poliisocianurato son materiales aislantes térmicos útiles en aplicaciones de construcción debido a su capacidad de conformarse en un aislamiento flexible rígido, su resistencia al fuego y sus capacidades de aislamiento térmico. Se comportan bien incluso cuando se fabrican a densidades muy por debajo de 30 kg/m³.

15 Las espumas de poliisocianurato se preparan llevando a cabo una reacción de trimerización sobre un poliisocianato en presencia de un agente de soplado. La incorporación de enlaces uretano transmite una resistencia a la compresión adicional y reduce la friabilidad. Los enlaces uretano se forman añadiendo uno o más polioles a la formulación de espuma.

20 Las propiedades térmicas de la espuma de poliuretano-poliisocianurato son ligeramente dependientes de la temperatura. La espuma tiende a tener un mejor factor k (resistencia térmica) aproximadamente a una temperatura ambiente de 24 °C (75 °F) que a temperaturas más bajas. El factor k de estas espumas puede ser un 10 % o superior a 4 °C (40 °F) que a 24 °C. Se observa una pérdida del factor k aún mayor a temperaturas más bajas.

25 Por tanto, las espumas de poliuretano-poliisocianurato se comportan mejor cuando la temperatura a cada lado de la espuma aislante es algo elevada, tal como durante la temporada de aire acondicionado de verano, donde la temperatura a cada lado de la capa aislante de un edificio suele ser de 20 °C o más. Estas espumas se comportan peor cuando la temperatura en uno o ambos lados de la capa de aislamiento es menor, como es el caso del aislamiento utilizado en áreas refrigeradas o en edificios durante la temporada de calefacción en invierno. Se desean mejores prestaciones de aislamiento a bajas temperaturas para las espumas de poliuretano-isocianurato que se utilizan para aislar edificios en climas más fríos y/o para aislar cámaras frigoríficas y electrodomésticos. La espuma utilizada como aislamiento en edificios debería presentar un factor k bajo para un amplio intervalo de temperaturas para que se observe un buen rendimiento térmico a través de las variaciones estacionales en la temperatura exterior.

30 El documento WO2004/111101 se refiere a un proceso para preparar un material de poliuretano poliisocianurato, proceso que comprende hacer reaccionar un poliisocianato y una composición reactiva con isocianato, en donde la reacción se lleva a cabo a un índice de isocianato de 150 a 1500 y en presencia de un catalizador de trimerización, en donde el poliisocianato consiste en a) 80-100 % en peso de diisocianato de difenilmetano que comprende al menos 40 % en peso de diisocianato de 4,4'-difenilmetano y/o una variante de dicho diisocianato de difenilmetano variante que es líquida a 25 °C y tiene un valor NCO de al menos 20 % en peso (poliisocianato a), y b) 20-0 % en peso de otro poliisocianato (poliisocianato b), y en donde la composición reactiva con isocianato consiste en a) 80-100 % en peso de un poliéter poliol que tiene una funcionalidad nominal promedio de 2-6, un peso equivalente promedio de 150-1000, un peso molecular promedio de 600-5000, un contenido de oxietileno (OE) de 75-100 % en peso y b) 20-0 % en peso de uno o más compuestos reactivos con isocianato diferentes, excluida el agua, calculándose la cantidad de poliol a) y compuesto reactivo con isocianato b) sobre la cantidad total de este poliol a) y el compuesto b).

45 En un aspecto, la presente invención es una espuma de poliuretano-poliisocianurato que es un producto de reacción de una mezcla de reacción que comprende uno o más materiales reactivos con isocianato, un componente de poliisocianato, un agente de soplado físico, un tensioactivo estabilizador de la espuma, al menos un catalizador de trimerización y al menos un catalizador para reacción de un grupo isocianato frente al agua, en donde:

50 a) más del 70 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es al menos un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo equivalente de al menos 3 y un peso equivalente de hidroxilo de al menos 100 pero menos de 400, en donde el al menos un poliéter poliol se selecciona entre homopolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y homopolímeros de óxido de propileno y el al menos un poliéter poliol tiene un contenido de oxietileno promedio mayor de 40 % pero menor de 80 % en peso y correspondientemente un contenido de oxipropileno promedio de al menos 20 % pero menor de 60 % en peso con respecto al peso combinado de los grupos oxialquilenos presentes en el al menos un poliéter poliol, con la condición de que cuando el al menos un poliéter poliol tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio mayor de 200, los materiales reactivos con isocianato incluyen además al menos un reticulante que tiene una funcionalidad hidroxilo de al menos 3 y un peso equivalente de hidroxilo de menos de 100, de manera que el peso equivalente del al menos un poliéter poliol y el al menos un reticulante combinados es menor de 200;

60 b) menos del 25 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es un poliéster poliol;

c) el agua constituye no más del 0,5 % del peso de los materiales reactivos con isocianato;

65

- d) el componente de poliisocianato incluye uno o más poliisocianatos aromáticos, teniendo el uno o más poliisocianatos aromáticos una funcionalidad isocianato promedio de al menos 2,7 y un peso equivalente promedio de isocianato de hasta 150;
- 5 e) el índice de isocianato es de 200 a 400; y
- f) la mezcla de reacción contiene de 3 a 9 partes en peso, por 100 partes en peso de los materiales reactivos con isocianato, del al menos un catalizador de trimerización.
- 10 La espuma de la invención presenta, de manera sorprendente, un factor k a 4 °C que está muy cerca o es incluso menor que su factor k a 24 °C. Se consigue esta ventaja a la vez que se logran simultáneamente densidades adecuadamente bajas del producto y una resistencia a la compresión adecuada.
- 15 Al menos el 70 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es al menos un poliéter poliol que tiene una funcionalidad de al menos 3 y un peso equivalente de hidroxilo de al menos 100 pero menor de 400.
- 20 El uno o más poliéter polioles que tienen una funcionalidad de al menos 3 y un peso equivalente de hidroxilo de al menos 100 pero menor de 400 pueden constituir al menos el 75 %, al menos el 80 %, al menos el 85 %, al menos el 90 % o al menos el 92 % del peso total de los materiales reactivos con isocianato. Pueden constituir hasta el 95 %, hasta el 98 % o hasta el 100 % del mismo.
- Cada uno de los poliéter polioles tiene una funcionalidad hidroxilo de al menos 3. La funcionalidad de cada uno puede ser tan grande como 8. Una funcionalidad hidroxilo preferida es de 3 a 6 o 3 a 4.
- 25 El peso equivalente de hidroxilo de cada uno de los poliéter polioles es al menos 100 pero menor de 400. Preferiblemente es al menos 120 o al menos 130, y preferiblemente es de hasta 350, hasta 250, hasta 200, hasta 175, hasta 165 o hasta 155. Los pesos equivalentes para los fines de la presente invención se miden determinando el número de hidroxilo del poliol mediante valoración volumétrica y convirtiendo el número de hidroxilo con respecto al peso equivalente dividiendo 56.100 por el número de hidroxilo.
- 30 El poliéter poliol se selecciona entre homopolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y homopolímeros de óxido de propileno. El poliéter poliol (cuando se usa un único poliol) o los poliéter polioles (cuando se usa una mezcla de dos o más polioles) tiene(n) un contenido de oxietileno promedio mayor del 40 % pero menor del 80 % en peso. El contenido de oxietileno promedio puede ser al menos 50 % y no mayor del 70 %. En consecuencia, el contenido de oxipropileno promedio del uno o más poliéter polioles es al menos de 20 % pero menor del 60 % en peso y puede ser del 30 % al 50 % en peso. Estos porcentajes se basan en el peso combinado de grupos oxialquilenos presentes en el poliéter poliol (cuando solo uno está presente) o la mezcla (cuando dos o más están presentes) o, de forma equivalente, las proporciones en peso de óxido de etileno y óxido de propileno polimerizados en la preparación del uno o más poliéter polioles. Como los contenidos promedio de oxietileno y oxipropileno están comprendidos en los intervalos anteriores, se requiere una mezcla de dos o más poliéter polioles cuando se usa un homopolímero u óxido de etileno o un homopolímero de óxido de propileno.
- 35 40 Cuando el al menos un poliéter poliol tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio de 200 o más, los materiales reactivos con isocianato incluyen además al menos un reticulante. En dichos casos, el reticulante está presente en una cantidad tal que el peso equivalente del uno o más poliéter polioles y del uno o más reticulantes combinados es menor de 200. El uno o más poliéter polioles constituyen al menos el 70 % del peso total de los materiales reactivos con isocianato incluso cuando el reticulante está presente. El peso equivalente del uno o más poliéter polioles y del reticulante combinados se calcula dividiendo su peso combinado por la suma del número de equivalentes de cada uno.
- 45 50 El reticulante es opcional en realizaciones en las que el peso equivalente de hidroxilo promedio del uno o más poliéter polioles es menor de 200.
- Un reticulante, para los fines de la presente invención, es un compuesto que contiene 3 o más grupos hidroxilo por molécula y tiene un peso equivalente de hidroxilo menor de 100. Los ejemplos incluyen glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol y similares, así como alcoxilatos de los mismos que tienen un peso equivalente de hidroxilo de menos de 100.
- 55 60 El resto de los materiales reactivos con isocianato puede incluir, por ejemplo, uno o más de poliéter polioles diferentes que tienen un peso equivalente de hidroxilo de al menos 100 y que son distintos de los descritos anteriormente (tales como, por ejemplo, poliéter dioles o poliéteres que tienen pesos equivalentes de 400 o más); uno o más dioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de menos de 100; uno o más poliéster polioles, agua; y uno o más compuestos amino primarios y/o secundarios. El resto de los materiales reactivos con isocianato puede incluir uno o más disolventes o dispersantes transportados con los catalizadores u otros ingredientes.
- 65 Los dioles que tienen un peso equivalente de hidroxilo de menos de 100 incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, ciclohexanodimetanol y similares. Si están presentes,

pueden constituir, por ejemplo, al menos el 0,5 %, o al menos el 1 % del peso de los materiales reactivos con isocianato y, por ejemplo, hasta el 20 %, hasta el 15 %, hasta el 10 %, hasta el 5 % o hasta el 3 % de los mismos.

El agua, si está presente, constituye no más del 0,5 % del peso de los materiales reactivos con isocianato, ya que el agua reacciona con los grupos isocianato, consumiéndolos, lo que hace que menos permanezcan disponibles para trimerizar formando grupos isocianurato. Una cantidad preferida es del 0 al 0,35 % en peso.

Un poliéster polioli, si está presente, constituye menos del 25 % del peso de los componentes reactivos con isocianato. Puede constituir no más del 20 %, no más del 10 % o no más del 5 % del mismo. El poliéster polioli puede estar ausente.

El agente de soplado físico puede ser, por ejemplo, dióxido de carbono líquido o supercrítico y/o un compuesto orgánico que tiene una temperatura de ebullición de -5 a 60 °C, especialmente de 10 a 60 °C, tal como un hidrocarburo, hidrofluorocarburo, fluorocarburo, fluoroclorocarburo, hidrofluoroclorocarburo, hidroclorofluoroolefina, hidrofluoroolefina o dialquil éter. Los hidrocarburos tales como n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano y ciclopentano son todos adecuados, como son las mezclas de dos o más de los mismos. El agente de soplado físico no es reactivo con los grupos isocianato en las condiciones de la reacción de espumación.

El agente de soplado se usa en una cantidad suficiente para producir una espuma que tenga una densidad de espuma como se describe a continuación. Una cantidad adecuada es, por ejemplo, de 20 a 50 partes, especialmente de 35 a 45 partes, en peso por 100 partes en peso de los materiales reactivos con isocianato.

El componente de poliisocianato incluye uno o más poliisocianatos aromáticos. El poliisocianato aromático, o los poliisocianatos aromáticos si son más de uno, tienen una funcionalidad isocianato promedio en número de al menos 2,7 y un peso promedio equivalente de isocianato de hasta 150. La funcionalidad promedio en número es preferiblemente de 2,7 a 4 y más preferiblemente de 2,7 a 3,5. El peso equivalente de isocianato promedio es preferiblemente de 125 a 150 o 130 a 145. Los poliisocianatos aromáticos ilustrativos incluyen uno o más de diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno y/o diisocianato de 2,6-tolueno (TDI), los diversos isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, un polifenilisocianato de polimetileno, polifenilisocianatos de polimetileno hidrogenado, tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetil difenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Cualquiera de los poliisocianatos anteriores que son difuncionales se usará en premezcla con uno o más poliisocianatos diferentes que son al menos trifuncionales. Un poliisocianato preferido es un producto MDI polimérico que incluye MDI y uno o más polifenilisocianatos de polimetileno. El producto MDI polimérico preferido tiene una funcionalidad promedio en número de 2,7 a 3,5 y un peso equivalente de isocianato de 130 a 145.

El componente de poliisocianato se proporciona en una cantidad tal que el índice de isocianato es de 200 a 400, especialmente de 200 a 300. El "índice de isocianato" es 100 veces la relación de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato proporcionados a la mezcla de reacción que forma la espuma de poliuretano-poliisocianurato. Se considera que el agua tiene dos grupos reactivos con isocianato. Todos los grupos amino primarios (si los hay) se consideran como un único grupo reactivo con isocianato, aunque dichos grupos pueden reaccionar potencialmente de forma difuncional con los grupos isocianato.

El tensioactivo estabilizador de espuma ayuda a estabilizar la mezcla de reacción de espumación frente al colapso hasta que se ha endurecido lo suficiente para mantener una estructura celular.

Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos de poliéter no iónicos tales como copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno y óxido de etileno/óxido de butileno. Entre estos están, por ejemplo, Vorasurf® 504 de The Dow Chemical Company. Es menos preferido usar tensioactivos aniónicos o catiónicos. Típicamente, el tensioactivo se usa a niveles de 0,5 a 10 partes, especialmente de 2,5 a 7 partes, por 100 partes en peso de los materiales reactivos con isocianato. Al igual que con el catalizador, el tensioactivo puede incorporarse al componente reactivo con isocianato o al componente de isocianato, o a ambos, pero de forma más típica se incorpora al componente reactivo con isocianato.

Los ejemplos de catalizadores de trimerización con isocianato incluyen bases fuertes tales como fenolatos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, sales de amonio cuaternario y similares. Los ejemplos de dichos catalizadores de trimerización incluyen p-nonilfenolato de sodio, p-octil fenolato de sodio, p-terc-butil fenolato de sodio, acetato de sodio, 2-etilhexanoato de sodio, propionato de sodio, butirato de sodio, octoato de sodio, p-nonilfenolato de potasio, p-octil fenolato de potasio, p-terc-butil fenolato de potasio, acetato de potasio, 2-etilhexanoato de potasio, propionato de potasio, butirato de potasio, octoato de potasio, sales de carboxilato de trimetil-2-hidroxipropilamonio y similares.

La mezcla de reacción contiene de 3 a 9 partes del catalizador de trimerización con isocianato por 100 partes en peso de materiales reactivos con isocianato. Una cantidad preferida es de 4 a 8 partes y una cantidad más preferida es de 4 a 7,5 partes sobre la misma base. La cantidad de catalizador se calcula sobre una base activa, es decir, sin

considerar el peso del diluyente y/o el disolvente, ya que a menudo está presente en los productos catalizadores de trimerización con isocianato comerciales.

Una ventaja de la invención es que se observan un curado rápido y un buen desarrollo de propiedades a pesar de la presencia de solo algunas cantidades pequeñas de catalizador de trimerización con isocianato. La capacidad de usar bajos niveles de catalizador proporciona diversas ventajas. Están presentes cantidades menores de residuos de catalizador en el producto, lo que es beneficioso porque estos residuos pueden tender a catalizar reacciones de despolimerización y pueden lixiviarse del producto. Los costes de catalizador también disminuyen.

Está presente un catalizador para la reacción de grupos isocianato hacia el agua y/o los grupos alcohol. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen aminas terciarias; carboxilatos de estaño; compuestos de organoestaño; fosfinas terciarias; diversos quelatos metálicos; sales metálicas de ácidos fuertes, tales como cloruro férrico, cloruro estánnico, cloruro estannoso, tricloruro de antimonio, nitrato de bismuto y cloruro de bismuto; y similares. Se prefieren generalmente los catalizadores de amina terciaria y estaño. Estos catalizadores se usan típicamente en una cantidad para proporcionar un tiempo de gelificación de 20 segundos o menos, preferiblemente de 5 a 15 segundos, y un tiempo exento de adhesión de 30 segundos o menos, especialmente de 8 a 20 segundos. Las cantidades adecuadas son, por ejemplo, de 0,0015 a 5, preferiblemente de 0,1 a 1,5, partes en peso por 100 partes en peso de los materiales reactivos con isocianato. Los catalizadores que contienen estaño se usan típicamente en cantidades hacia el extremo inferior de estos intervalos.

Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis, trietilendiamina, pentametil dietilentriamina, dimetil ciclohexilamina, N-cetil N,N-dimetil amina, N-coco-morfolina, N,N-dimetil aminometil N-metil etanol amina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil bis(aminoetil)éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)N-isopropanolamina, (N,N-dimetil) amino-etoxi etanol, N,N,N',N'-tetrametil hexano diamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, N,N-dimorfolinodietil éter, N-metil imidazol, dimetil aminopropil dipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilamino bis(propilamina), (dimetil(aminoetoxietil))((dimetil amina)etil)éter, tris(dimetilamino propil)amina, dicitclohexil metil amina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etileno piperidina y metil-hidroxietil piperazina.

Los ejemplos de catalizadores que contienen estaño útiles incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimercapto de dibutil estaño, dialquilmecaptoácidos de dialquil estaño, óxido de dibutil estaño, dimercapto de dimetil estaño, diisooctilmercaptoacetato de dimetil estaño, y similares.

Se pueden incluir diversos ingredientes opcionales en la mezcla de reacción. Un ingrediente opcional preferido es un agente ignífugo. Cualquier agente ignífugo puede ser sólido o líquido. Los agentes ignífugos ilustrativos incluyen melamina, compuestos de fósforo, compuestos de fósforo que contienen halógeno tales como tris(1-colo-2-propil)fosfato, compuestos que contienen aluminio, compuestos bromados, compuestos clorados y poliureas. Cuando está presente, la cantidad de agente ignífugo puede ser al menos 1 parte, al menos 3 partes o al menos 5 partes en peso por 100 partes en peso de los materiales reactivos con isocianato, y puede ser, por ejemplo, hasta 50 partes, hasta 25 partes o hasta 15 partes en peso sobre la misma base.

La mezcla de reacción puede contener uno o más componentes opcionales diferentes que incluyen, por ejemplo, cargas tales como talco, arcilla, sílice, carbonato de calcio, grafito, vidrio, negro de carbono y polvos de plástico (tal como ABS); fibras tales como vidrio u otros materiales cerámicos, carbono, metales o polímeros (tales como poliamida o polipropileno); colorantes; biocidas y conservantes.

La espuma de poliuretano-poliisocianurato se elabora convenientemente mezclando los ingredientes anteriores y permitiendo que reaccionen los poliisocianatos y los materiales reactivos con isocianato. La temperatura es lo suficientemente alta como para que cualquier agente de soplado físico líquido se volatilice para formar un gas de soplado. Algunos o todos los ingredientes, excepto el uno o más poliisocianatos, pueden formularse en un componente reactivo con isocianato que a continuación se combina con el componente de poliisocianato para producir la espuma. Alternativamente, los ingredientes individuales o diversas subcombinaciones, por lo tanto, pueden llevarse por separado a un cabezal de mezcla donde se combinan y dispensan para formar la espuma. Los diversos componentes se pueden combinar a una temperatura de, por ejemplo, de 10 a 80 °C. Una temperatura preferida es de 15 a 50 °C o de 20 a 40 °C.

Los materiales reactivos con isocianato reaccionarán espontáneamente con el uno o más poliisocianatos a las temperaturas mencionadas anteriormente. Por lo tanto, el curado se puede realizar a cualquiera de las temperaturas anteriormente mencionadas, siempre que la temperatura sea lo suficientemente alta como para volatilizar cualquier agente de soplado físico líquido. Por ejemplo, los componentes pueden combinarse a dichas temperaturas y luego dejarse curar sin aplicación de calor. La reacción es generalmente exotérmica, por lo que puede tener lugar un aumento exotérmico de la temperatura durante el curado. El calor de la reacción exotérmica puede proporcionar parte o la totalidad del calor necesario para volatilizar el agente de soplado físico.

Tras el mezclado, la mezcla de reacción se puede verter en una cubeta o sobre una cinta transportadora donde se eleva y se cura para formar la espuma de poliuretano-poliisocianurato. La espuma puede elevarse sin trabas al menos en dirección vertical.

- 5 La espuma puede fabricarse posteriormente para cortarse en geometrías específicas o en dimensiones específicas.

10 La espuma de poliuretano-poliisocianurato se eleva y cura preferiblemente hasta una densidad de espuma de 18 a 30 kg/m³. Una densidad más preferida es de 22 a 30 kg/m³, especialmente de 25 a 29 kg/m³. Todas las densidades de espuma mencionadas en la presente memoria son densidades de núcleo determinadas según la norma ASTM D-1622. La espuma también presenta preferiblemente una resistencia a la compresión de al menos 124 kPa (18 libras/pulgada cuadrada), más preferiblemente de 124 a 210 kPa (de 18 a 30 libras/pulgada cuadrada), determinada según la norma ASTM D-1621.

15 La espuma de poliuretano-poliisocianurato puede presentar un factor k determinado según la norma ASTM C-518 usando una temperatura de placa promedio de 24 °C no superior a 29 mW/m-°K (0,2 BTU/h-pie²-°F-pulgada). El factor k puede ser de hasta 26 mW/m-°K (0,18 BTU/h-pie²-°F-pulgada). El factor k puede ser de al menos 20 mW/m-°K (0,14 BTU/h-pie²-°F-pulgada), al menos 21,5 mW/m-°K (0,15 BTU/h-pie²-°F-pulgada) o al menos 23 mW/m-°K (0,16 BTU/h-pie²-°F-pulgada).

20 El factor k medido usando una temperatura media de la placa de 4 °C puede estar dentro de los intervalos mencionados anteriormente. Una ventaja de la invención es que el factor k a la temperatura de placa de 4 °C es, como máximo, sólo ligeramente mayor (como máximo un 5 % mayor, preferiblemente no más de un 3 % mayor) que el factor k medido a la temperatura de placa de 24 °C. El factor k a 4 °C a menudo es igual o incluso menor que el factor k a 24 °C. Esta es una ventaja significativa de la invención, particularmente en aplicaciones de construcción en las que la
25 espuma debe proporcionar aislamiento térmico en un amplio intervalo de temperaturas exteriores.

La espuma de poliuretano-poliisocianurato es útil, por sí misma o junto con una o más capas de revestimiento, como aislamiento flexible que puede usarse como aislamiento térmico. Entre sus aplicaciones específicas se incluyen el
30 aislamiento de edificios (tales como, para aislar tejados, techos, paredes y/o suelos), el recubrimiento de aceras y/o calzadas y el aislamiento térmico de frigoríficos o congeladores. La espuma en dicho aislamiento flexible puede tener un espesor de 25 a 300 mm. El aislamiento flexible puede tener una anchura de, por ejemplo, de 30 a 300 cm.

Una o ambas superficies principales de la espuma de poliuretano-poliisocianurato se pueden cubrir con una capa de revestimiento tal como, por ejemplo, una lámina metálica, papel kraft u otro, un papel reforzado con fibra, una capa de
35 material compuesto de lámina metálica-papel, una película de plástico o similares. Cada capa de revestimiento tiene preferiblemente un espesor de como máximo 1 mm, preferiblemente de hasta 0,5 mm.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

40 Ejemplos 1-2 y Muestras comparativas A-B

La Muestra comparativa A siguiente es una espuma basada en un poliéster polioliol de referencia. Las espumas de poliuretano-poliisocianurato de los Ejemplos 1 y 2 y la Muestra comparativa B se preparan a partir de las formulaciones
45 que se muestran en la Tabla 1 siguiente. La cantidad de catalizador en cada caso se selecciona para intentar llevar el tiempo de gelificación al intervalo de 7 a 10 segundos.

El Polioliol A es un poliéter fabricado mediante la polimerización de una mezcla de 66 % en peso de óxido de etileno y 34 % en peso de óxido de propileno sobre glicerina para producir un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 3 y un peso equivalente de hidroxilo de 150.
50

El Polioliol B es un poliéter fabricado mediante la polimerización de una mezcla de 66 % en peso de óxido de etileno y 34 % en peso de óxido de propileno sobre glicerina para producir un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 3 y un peso equivalente de hidroxilo de 334.
55

El Polioliol C es un poliéter fabricado homopolimerizando óxido de etileno sobre glicerina para producir un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 3 y un peso equivalente de hidroxilo de 133.

El Polioliol D es un poliéter fabricado homopolimerizando óxido de propileno sobre glicerina para producir un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 3 y un peso equivalente de hidroxilo de 150.
60

El Polioliol E es un poliéter fabricado mediante la polimerización de una mezcla de 66 % en peso de óxido de etileno y 34 % en peso de óxido de propileno sobre glicerina para producir un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 3 y un peso equivalente de hidroxilo de 200.
65

El Poliéster polioli es un poliéster polioli aromático que tiene una funcionalidad hidroxilo nominal de 2 y un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 240. Se comercializa como Stepanpol® PS-2352 por la Stepan Company.

5 TCPP es tris(1-cloro-2-propil)fosfato.

El Catalizador de trimerización A es una solución de octoato de potasio al 70 % en dietilenglicol al 30 %.

El Catalizador de trimerización B es una solución de acetato de potasio al 70 % en etilenglicol al 30 %.

10 El Catalizador de uretano es una pentametil dietilentriamina comercialmente disponible.

El tensioactivo es un tensioactivo de poliéter no iónico comercializado como Vorasurf™ 504 por The Dow Chemical Company.

15 El Isocianato es un MDI polimérico que tiene un peso equivalente de isocianato de 136,5 y una funcionalidad isocianato de 3,0.

Tabla 1

Ingrediente	Partes en peso		
	Comp. B*	Ej. 1	Ej. 2
Polioli A	50	75	100
Poliéster polioli	50	25	0
TCPP	10	10	10
Catalizador de trimerización A	1,93	1,82	1,82
Catalizador de trimerización B	6,74	6,36	6,36
Catalizador de uretano	0,34	0,32	0,32
Tensioactivo	5	5	5
Agua	0,25	0,25	0,25
n-pentano	31,1	32,9	34,9
Peso total de materiales reactivos con isocianato ¹	102,85	102,7	102,7
% en peso de Poliéster polioli ²	48,6	24,3	0
% en peso de Catalizador de trimerización ³	5,9	5,6	5,6
Índice de isocianato	250	250	250
*Comparativo. ¹ Incluye el peso de polioli(es), agua y disolvente reactivo con isocianato en los productos catalizadores de trimerización. ² Basándose en el peso total de materiales reactivos con isocianato. ³ Peso de los catalizadores activos dividido por el peso total de los materiales reactivos con isocianato, incluido el peso de los disolventes en los catalizadores.			

La espuma en cada caso se elabora mezclando todos los ingredientes excepto el poliisocianato para formar un componente de polioli. La temperatura del componente de polioli y la composición de poliisocianato se ajustan cada una por separado dentro del intervalo de 20-25 °C. A continuación, los componentes se mezclan en una mezcladora de impacto y se dispensan a una caja de madera con tapa de 28 × 28 × 15 cm y se curan sin aplicar calor adicional. El tiempo de gelificación y el tiempo exento de adhesión se determinan presionando un depresor lingual de madera sobre la superficie de la mezcla de reacción. El tiempo de gelificación es el tiempo en el que el polímero forma la cadena desde que se retira el depresor lingual de la superficie. El tiempo exento de adhesión es el tiempo en el que la mezcla de reacción ya no deja residuos en el depresor lingual. La espuma se deja curar y acondicionar durante 24 horas a temperatura y humedad ambiental antes de someter a ensayo las propiedades de la espuma. Las densidades de espuma del núcleo se obtienen según la norma ASTM D-1622. Se mide la resistencia a la compresión según la norma ASTM D-1621. El factor K se determina según la norma ASTM C-518. Los resultados son como se indican en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Propiedad	Comp. A*	Comp. B*	Ej. 1	Ej. 2
% en peso de OE del uno o más poliéter polioles ¹		66	66	66
Peso equivalente del poliéter poliol		150	150	150
% en peso del Poliéster poliol ²	>25 %	48,6	24,3	0
% en peso de Catalizador de trimerización ³		5,9	5,6	5,6
Tiempo de gelificación, s		8	7	8
Tiempo exento de adhesión, s		13	10	12
Densidad, kg/m ³	27,1	24,8	28,0	28,7
Factor k a 24 °C mW/m ² K	23,7	24,6	23,6	24,0
Factor k a 4 °C mW-m ² K	26,6	27,2	24,5	23,1
% de cambio ⁴	+12 %	+ 10,5 %	+3,7 %	-3,8 %
Resistencia a la compresión, kPa	135	128	135	145
*Comparativo. N.D. no realizado. ¹ Peso de oxietileno como porcentaje del peso de todos los óxidos de alquileo polimerizados para preparar el uno o más poliéter polioles. ² Basándose en el peso total de todos los materiales reactivos con isocianato, incluidos los disolventes contenidos en los catalizadores. ³ El peso de los catalizadores de trimerización activos dividido por el peso total de los materiales reactivos con isocianato, incluidos los disolventes en los productos catalizadores. Calculado como (factor k a 24 °C - factor k a 4 °C) ÷ factor k a 24 °C.				

La Muestra comparativa A ilustra el problema de las espumas de poliuretano-poliisocianurato convencionales fabricadas usando una gran proporción de un poliéster poliol. La densidad de espuma y las resistencias a la compresión son aceptables, y también el factor k a 24 °C, pero el factor k a 4 °C es un 12 % mayor que el factor k a 24 °C.

En la Muestra comparativa B, el poliéter poliol tiene el peso, la funcionalidad y el contenido de óxido de etileno equivalentes adecuados, pero a este alto nivel de poliéster poliol se observa una gran pérdida de factor k a las temperaturas de la placa promedio a 4 °C. Los valores absolutos también son altos tanto en las temperaturas de la placa promedio a 24 °C como a 4 °C.

El Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 demuestran además la ventaja de reducir la cantidad de poliéster poliol. Cuando la cantidad de poliéster poliol se reduce hasta algo menos del 25 % (Ej. 1), el factor k a 4 °C aumenta solo ligeramente en comparación con el factor k a 24 °C. Eliminar el poliéster poliol (Ej. 2) hace que el factor k a 4 °C sea realmente más bajo que el factor k a 24 °C. Los factores k a 24 °C de cada uno de los Ejemplos 1 y 2 son comparables a los de la Muestra comparativa A y mejor que la Muestra comparativa B.

También se debe tener en cuenta que las resistencias a la compresión de los Ejemplos 1 y 2 son al menos iguales a las de la Muestra comparativa A.

Ejemplos 3-4 y Muestras comparativas C-E

Se fabrican espumas de poliuretano-poliisocianurato a partir de las formulaciones que se muestran en la Tabla 3 siguiente, y se ensayaron de la misma manera que en los ejemplos anteriores. Los resultados de las pruebas son como se indica en la Tabla 4. En la Tabla 4 se repiten los resultados de la prueba del Ejemplo 2 anterior.

Tabla 3

Ingrediente	Partes en peso					
	Comp. C*	Comp. D*	Ej. 3	Ej. 2	Ej. 4	Comp. E*
Poliol A	0	60	75,8	100	60	0
Poliol C	0	0	0	0	40	100
Poliol D	100	40	24,2	0	0	0
Poliol E	0	0	0	0	0	0
TCP	10	10	10	10	10	10

Ingrediente	Partes en peso					
	Comp. C*	Comp. D*	Ej. 3	Ej. 2	Ej. 4	Comp. E*
Catalizador de trimerización A	4,55	3,21	2,30	1,82	1,93	1,93
Catalizador de trimerización B	15,91	11,23	8,05	6,36	6,74	6,74
Catalizador de uretano	0,80	0,56	0,40	0,32	0,34	0,34
Tensioactivo	5	5	5	5	5	5
Agua	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
n-pentano	39,6	37,3	35,75	34,9	36,2	28,1
Peso total de materiales reactivos con isocianato ¹	106,39	104,58	103,36	102,7	102,85	102,85
% en peso de Catalizador de trimerización ³	13,5	9,7	7,0	5,6	5,9	5,9
Índice de isocianato	250	250	250	250	250	250
*Comparativo. ¹ Incluye el peso del uno o más polioles, el agua y el disolvente reactivo con isocianato en los productos catalizadores de trimerización. ² Peso de los catalizadores activos dividido por el peso total de los materiales reactivos con isocianato, incluido el peso de los disolventes en los catalizadores.						

Tabla 4

Propiedad	Comp. C*	Comp. D*	Ej. 3	Ej. 2	Ej. 4	Comp. E*
% en peso de OE del poliéter poliol ¹	0	40	50	66	78,4	100
Peso equivalente promedio del poliéter poliol	150	150	150	150	143	133
% en peso de Catalizador de trimerización ²	13,5	9,7	7,0	5,6	5,9	5,9
Tiempo de gelificación, s	9	7	8	8	7	15
Tiempo exento de adhesión, s	12	10	12	12	10	17
Densidad, kg/m ³	24,4	28,4	28,2	28,7	27,7	40
Factor k a 24 °C mW/m ⁻⁹ K	24,0	24,9	24,7	24,0	26,9	23,5
Factor k a 4 °C mW-m ⁻⁹ K	24,5	25,6	25,1	23,1	27,2	N.D.
% de cambio ³	+1,9 %	+3,0 %	-1,9 %	-3,8 %	+1,1 %	N.D.
Resistencia a la compresión, kPa	172	132	139	145	153	190
*Comparativo. N.D. no realizado. ¹ Peso de oxietileno como porcentaje del peso de todos los óxidos de alqueno polimerizados para preparar el uno o más poliéter polioles. ² El peso del catalizador de trimerización activo dividido por el peso total de los materiales reactivos con isocianato, incluidos los disolventes en los productos catalizadores. ³ Calculado como (factor k a 24 °C - factor k a 4 °C) ÷ factor k a 24 °C.						

Este conjunto de experimentos ilustra el efecto del contenido de oxietileno promedio en los poliéter polioles que tienen una funcionalidad de al menos 3 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a menos de 400. A 0 % de contenido de oxietileno, se necesitan cantidades muy grandes de catalizador de trimerización para producir espuma a tiempos de gelificación y exentos de adhesión razonables. El aumento del contenido de oxietileno hasta justo por debajo del 40 % sigue necesitando casi un 10 % de catalizador de trimerización. Cuando el contenido de oxietileno es de 50 a 78,4 %, se necesitan niveles mucho más bajos de catalizador de trimerización para producir una buena espuma. En cada caso, el factor k a 4 °C es muy próximo o incluso inferior al de 24 °C. Cuando el contenido de oxietileno es 100 %, la densidad de espuma se vuelve muy alta.

Ejemplo 5 y Muestra comparativa F

Se fabrican espumas de poliuretano-poliisocianurato a partir de las formulaciones expuestas en la Tabla 5 siguiente y se ensayaron de la misma manera que en los ejemplos anteriores. Los resultados de las pruebas son como se indica en la Tabla 6. En la Tabla 6 se repiten los resultados de la prueba del Ejemplo 2 anterior.

Tabla 5

Ingrediente	Partes en peso	
	Ej. 5	Comp. F*
Poliol B	87,5	0
Poliol E	0	100
Glicerina (Reticulante)	12,5	0
TCP	10	10
Catalizador de trimerización A	2,25	1,20
Catalizador de trimerización B	7,86	4,21
Catalizador de uretano	0,39	0,21
Tensioactivo	5	5
Agua	0,25	0,25
n-pentano	35,7	28,1
Peso total de materiales reactivos con isocianato ¹	103,28	101,87
% en peso de Catalizador de trimerización ²	6,85	3,7
Índice de isocianato	250	250
*Comparativo. ¹ Incluye el peso del uno o más polioles, el agua y el disolvente reactivo con isocianato en los productos catalizadores de trimerización. ² Peso de los catalizadores activos dividido por el peso total de los materiales reactivos con isocianato, incluido el peso de los disolventes en los catalizadores.		

Tabla 6

Propiedad	Ej. 5	Ej. 2	Comp. F*
% en peso de OE del poliéter poliol ¹	66	66	66
Peso equivalente, poliéter poliol + reticulante combinado	150	150	200
% en peso de Catalizador de trimerización ²	6,85	5,6	3,7
Tiempo de gelificación, s	7	8	10
Tiempo exento de adhesión, s	9	12	15
Densidad, kg/m ³	25,3	28,7	26,6
Factor k a 24 °C mW/m ² K	26,8	24,0	23,7
Factor k a 4 °C mW-m ² K	26,4	23,1	N.D.
% de cambio ³	-1,1 %	-3,8 %	N.D.
Resistencia a la compresión, kPa	125	145	108
*Comparativo. N.D.: no realizado. ¹ Peso de óxido de etileno como porcentaje del peso de todos los óxidos de alquileo polimerizados en la preparación del poliéter poliol. ² El peso del catalizador de trimerización activo dividido por el peso total de los materiales reactivos con isocianato, incluidos los disolventes en los productos catalizadores. ³ Calculado como (factor k a 24 °C - factor k a 4 °C) ÷ factor k a 24 °C.			

El Ejemplo 5 demuestra que se obtienen los efectos beneficiosos de la invención utilizando un poliéter poliol de un peso equivalente algo mayor (334) si se proporciona un reticulante de manera que el peso equivalente del poliéter y el reticulante combinados es inferior a 200. En este caso se observa cierta pérdida de resistencia a la compresión debido a la presencia del material de mayor peso equivalente. Comp. La muestra F muestra el efecto de tener un peso equivalente de poliéter poliol demasiado alto (sin la presencia adicional de un reticulante). La resistencia a la compresión de la espuma disminuye drásticamente.

REIVINDICACIONES

1. Una espuma de poliuretano-poliisocianurato que es un producto de reacción de una mezcla de reacción que comprende uno o más materiales reactivos con isocianato, un componente de poliisocianato, un agente de soplado físico, un tensioactivo estabilizador de la espuma, al menos un catalizador de trimerización y al menos un catalizador para reacción de un grupo isocianato frente al agua, en donde:
 - a) más del 70 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es al menos un poliéter poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo equivalente de 3 y un peso equivalente de hidroxilo de al menos 100 pero menos de 400, en donde el al menos un poliéter poliol se selecciona entre homopolímeros de óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y homopolímeros de óxido de propileno y el al menos un poliéter poliol tiene un contenido de oxietileno promedio mayor de 40 % pero menor de 80 % en peso y correspondientemente un contenido de oxipropileno promedio de al menos 20 % pero menor de 60 % en peso con respecto al peso combinado de los grupos oxialquilenos presentes en el al menos un poliéter poliol, con la condición de que cuando el al menos un poliéter poliol tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio mayor de 200, los materiales reactivos con isocianato incluyen además al menos un reticulante que tiene una funcionalidad hidroxilo de al menos 3 y un peso equivalente de hidroxilo de menos de 100, de manera que el peso equivalente del al menos un poliéter poliol y el al menos un reticulante combinados es menor de 200;
 - b) menos del 25 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es un poliéster poliol;
 - c) el agua constituye no más del 0,5 % del peso de los materiales reactivos con isocianato;
 - d) el componente de poliisocianato incluye uno o más poliisocianatos aromáticos, teniendo el uno o más poliisocianatos aromáticos una funcionalidad isocianato promedio de al menos 2,7 y un peso equivalente de isocianato promedio de hasta 150;
 - e) el índice de isocianato es de 200 a 400; y
 - f) la mezcla de reacción contiene de 3 a 9 partes en peso, por 100 partes en peso de los materiales reactivos con isocianato, del al menos un catalizador de trimerización.
2. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de la reivindicación 1, que tiene una densidad de espuma de 20 a 30 kg/m³.
3. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de la reivindicación 2 que presenta un factor-k, medido según la norma ASTM C-518, a una temperatura de placa promedio de 4 °C que es igual o menor que a una temperatura de placa promedio de 24 °C.
4. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de cualquier reivindicación anterior, en donde al menos el 90 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es el al menos un poliéter poliol.
5. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de la reivindicación 4, en donde al menos el 95 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es el al menos un poliéter poliol.
6. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de cualquier reivindicación anterior, en donde no más del 5 % en peso de los materiales reactivos con isocianato es un poliéster poliol.
7. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de cualquier reivindicación anterior, en donde los materiales reactivos con isocianato están desprovistos de un poliéster poliol.
8. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de cualquier reivindicación anterior, en donde el catalizador de trimerización incluye al menos una sal de carboxilato de metal alcalino.
9. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de cualquier reivindicación anterior, en donde la mezcla de reacción contiene de 4 a 8 partes en peso, por 100 partes en peso de los materiales reactivos con isocianato, de la al menos una sal de carboxilato de metal alcalino.
10. La espuma de poliuretano-poliisocianurato de la reivindicación 8 o 9, en donde la mezcla de reacción incluye al menos un agente ignífugo.
11. Un aislamiento flexible que comprende la espuma de poliuretano-poliisocianurato de cualquier reivindicación anterior y un material de revestimiento aplicado a al menos una superficie de la espuma de poliuretano-poliisocianurato.