

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 431**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04	(2006.01) C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01) C08G 18/40	(2006.01)
C08G 18/54	(2006.01) C08G 101/00	(2006.01)
C08J 9/14	(2006.01)	
C08G 18/09	(2006.01)	
C08G 18/16	(2006.01)	
C08G 18/18	(2006.01)	
C08G 18/22	(2006.01)	
C08G 18/42	(2006.01)	
C08K 5/521	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2015** **PCT/US2015/056562**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016** **WO16064948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2015** **E 15852562 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.12.2021** **EP 3209730**

54 Título: **Espumas rígidas de poliuretano que comprenden aditivos de resinas fenólicas modificadas**

30 Prioridad:

21.10.2014 US 201462066554 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2022

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

**CHAFFANJON, PIERRE y
SCHRÖTER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 905 431 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

Espumas rígidas de poliuretano que comprenden aditivos de resinas fenólicas modificadas

La presente tecnología se refiere, en general, a composiciones de espuma de poliuretano y a espumas fabricadas a partir de tales composiciones. Más particularmente, la presente tecnología se refiere a espumas de poliuretano que emplean un aditivo de resina fenólica modificada.

Las espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato se utilizan ampliamente como materiales aislantes en la industria de la construcción. Estas espumas muestran excelentes características de aislamiento.

La espuma rígida de poliuretano convencional, como la que se puede utilizar en aplicaciones de aislamiento, se prepara generalmente mediante la reacción de al menos un poliol con al menos un isocianato en presencia de catalizadores, tensioactivos, agua y agentes de soplado adecuados. Se han preparado varias composiciones para mejorar la resistencia al fuego o el curado en composiciones de espuma. Sin embargo, sigue existiendo la oportunidad de desarrollar una espuma rígida de poliuretano que tenga propiedades de conductividad térmica mejoradas para su uso en aplicaciones de aislamiento. El documento de patente US 3 497 465 A describe una composición de espuma de poliuretano para la preparación de una espuma de poliuretano para paneles aislantes. Dicha composición contiene un producto mixto de etoxilación/propoxilación de un producto de condensación de fenol-aldehído, un catalizador, un estabilizador de espuma, un agente ignífugo, p-MDI y un agente de soplado halogenado. El documento de patente US 2012/009414 A describe una espuma ignífuga de poliisocianurato de poliuretano que se prepara a partir de una mezcla de un oxipropileno-oxietileno poliol iniciado con resina aromática, catalizadores, un estabilizador de espuma, un agente ignífugo, p-MDI y agua y pentano como agentes de soplado. El documento de patente JP S63 120723 A describe una espuma rígida de poliisocianurato de poliuretano para aislamiento térmico que se prepara a partir de una mezcla de polioles de novolaca alcoxilados (PO o EO) que tienen un contenido de fenol libre <0,9, un catalizador, un estabilizador de espuma, un agente ignífugo, MDI y un agente de soplado halogenado.

La presente tecnología proporciona una composición de espuma rígida de poliuretano con conductividad térmica mejorada. En un aspecto, la presente tecnología proporciona una composición de espuma de poliuretano que comprende un poliol o una mezcla de ellos, un isocianato, un catalizador de poliuretano o una mezcla de ellos, un tensioactivo, agua, una resina fenólica modificada, uno o más agentes de soplado elegidos entre un agente de soplado físico o una mezcla de ellos, un agente de soplado químico o una mezcla de ellos, o cualquier combinación de ellos, opcionalmente un aditivo retardante de la llama o una mezcla de ellos, y opcionalmente otros aditivos de procesamiento. La resina fenólica modificada es una resina fenólica oxialquilada en la que al menos el 50% en moles de los grupos hidroxilo fenólicos se han modificado para dotar a la resina de un grupo hidroxilo primario; y la composición tiene un índice de isocianato de 250 o menos. La resina fenólica modificada es una resina fenólica modificada con un carbonato de alquileno.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la resina fenólica modificada tiene menos del 50% en moles de grupos hidroxilo fenólicos libres.

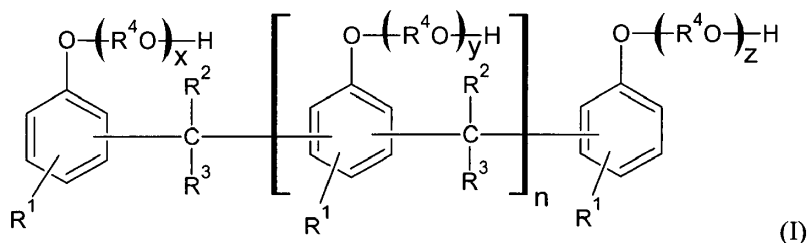
En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la resina fenólica modificada tiene menos del 25% en moles de grupos hidroxilo fenólicos libres.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la resina fenólica modificada tiene menos del 10% en moles de grupos hidroxilo fenólicos libres.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el 75% en moles o más de los grupos hidroxilo fenólicos se han modificado para proporcionar grupos hidroxilo primarios.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde del 75% al 100% en moles de los grupos hidroxilo fenólicos se han modificado para proporcionar grupos hidroxilo primarios.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la resina fenólica modificada se elige entre un compuesto de fórmula:



donde n tiene un valor medio de 0,2 a 6;

x, y y z tienen valores de 0 a 25 donde $x + y + z$ es mayor que 0;

R¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o un grupo alquilo o una mezcla de ellos;

R² y R³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo; y

R⁴ se elige independientemente de un grupo alquilo.

- 5 En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la resina fenólica modificada está presente en una cantidad de 1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso basado en el peso total de la composición excluyendo el agente de soplado físico.

- 10 En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la resina fenólica modificada está presente en una cantidad de 3 por ciento en peso a 20 por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la composición tiene un índice de isocianato de 200 o menos.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la composición tiene un índice de isocianato de 100 a 200.

- 15 En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el polioli se selecciona de poliéster polioles, poliéter polioles, polioles de policarbonato, polioles de politioéter, policaprolactonas, poliéter polioles bromados, polioles acrílicos o una combinación de dos o más de ellos.

- 20 En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el catalizador se selecciona entre un catalizador de gelificación, un catalizador de soplado y un catalizador de trimerización.

En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, que comprende (i) un agente de soplado físico seleccionado entre un isómero de pentano, un hidrofluorocarburo, una hidrofluoroolefina, un hidroclorofluorocarburo o una combinación de dos o más de ellos; (ii) un agente químico de soplado seleccionado entre agua, ácido fórmico o una combinación de dos o más de ellos; o ambos (i) y (ii).

- 25 En una realización, se proporciona una composición de espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la composición de isocianato se selecciona de un isocianato aromático, un isocianato alifático o cualquier combinación de ellos.

- 30 En una realización, se proporciona una espuma formada a partir de una composición según cualquiera de las realizaciones anteriores, según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la espuma tiene una conductividad térmica inicial de 23 mW/m·K o menos a una temperatura entre 10°C y 36°C.

En una realización, se proporciona una espuma formada a partir de una composición según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la espuma tiene una conductividad térmica inicial de 22 mW/m·K o menos a una temperatura entre 10°C y 36°C.

- 35 En otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende una espuma según cualquiera de las realizaciones anteriores.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un método para formar una espuma de poliuretano que comprende hacer reaccionar la composición según cualquiera de las realizaciones anteriores para formar una espuma.

- 40 La presente tecnología proporciona composiciones formadoras de espuma y espumas preparadas a partir de tales composiciones. Las composiciones se pueden usar para proporcionar espumas rígidas. Las composiciones de espuma comprenden: (a) un componente de polioli; (b) un componente de isocianato; (c) un componente de catalizador; y (d) un aditivo de resina fenólica modificada. El uso de los presentes aditivos de resina fenólica modificada proporciona una espuma que tiene buenas propiedades que incluyen, por ejemplo, buena conductividad térmica.

- 45 Las presentes composiciones de espuma comprenden un aditivo de resina fenólica modificada. La resina fenólica modificada comprende una resina fenólica oxialquilada en donde se han alquilado uno o más de los grupos hidroxilo fenólicos de la resina. Las resinas fenólicas se modifican alcoxilando los grupos hidroxilo fenólicos con un óxido de alquileo o un carbonato de alquileo. Los ejemplos de óxidos de alquileo adecuados incluyen, entre otros, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexano, etc., o combinaciones de dos o más de ellos. Los ejemplos de carbonatos de alquileo adecuados incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, etc., o combinaciones de dos o más de ellos. Además, la resina fenólica se puede modificar con una combinación de óxidos de alquileo y carbonatos de alquileo.
- 50

La resina fenólica no está particularmente limitada y puede elegirse según se desee para un propósito particular o una

aplicación prevista. En una realización, la resina fenólica puede ser una resina de tipo novolaca. Las resinas de tipo novolaca son generalmente polioles formados por reacción de un fenol con un aldehído en presencia de un catalizador ácido. Los ejemplos de fenoles adecuados para preparar resinas de tipo novolaca incluyen, entre otros, fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, alquiflenoles como p-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, p-isopropilfenol, p-terc-octilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, p-cumilfenol, xilenoles (dimetilfenoles), etilfenoles, p-fenilfenol, alfa y beta naftoles, resorcinol, metilresorcinoles, líquido de cáscara de anacardo (CNSL) como alquiflenol C 15, fenoles halogenados como p-clorofenol, o-bromofenol, etc., o combinaciones de dos o más de ellos.

Los ejemplos de aldehídos adecuados para formar resinas de tipo novolaca incluyen, entre otros, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, benzaldehído, furfuraldehído, glioxal, etc., o combinaciones de dos o más de ellos. El aldehído preferido es el formaldehído. Los catalizadores ácidos adecuados que se pueden emplear para formar una resina de tipo novolaca incluyen, entre otros, ácido oxálico, ácido p-tolueno sulfónico, ácido benceno sulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fenol sulfónico, sales metálicas, mezclas de dos o más de ellos, etc. Los catalizadores básicos adecuados son hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, aminas, imidazoles.

En una realización, la resina de novolaca puede ser el producto de reacción de bisfenol A y formaldehído. En otra realización, la resina de novolaca puede ser el producto de reacción de fenol, cresol y formaldehído. En aún otra realización, el poliol de novolaca puede ser el producto de reacción de p-terc-amilfenol y formaldehído. En otras realizaciones, la resina de novolaca puede ser el producto de reacción de p-terc-butilfenol, fenol y formaldehído, o p-terc-butilfenol, bisfenol A y formaldehído.

La resina de tipo novolaca que se modificará puede tener una funcionalidad hidroxilo promedio según se desee para un propósito particular o aplicación prevista. La funcionalidad hidroxilo se puede calcular dividiendo el peso molecular medio numérico del poliol de novolaca por el peso equivalente del poliol de novolaca. El peso molecular medio numérico puede determinarse mediante cromatografía de penetración en gel, mientras que el peso equivalente puede obtenerse a partir de un índice de hidroxilo valorado volumétricamente. En varias realizaciones, la resina tipo novolaca puede tener una funcionalidad hidroxilo promedio de 2 a 40, de 2,5 a 30, de 3 a 20, incluso de 5 a 15. En una realización, la resina tipo novolaca tiene una funcionalidad hidroxilo promedio funcionalidad de 2,5 a 10, incluso de 3 a 8.

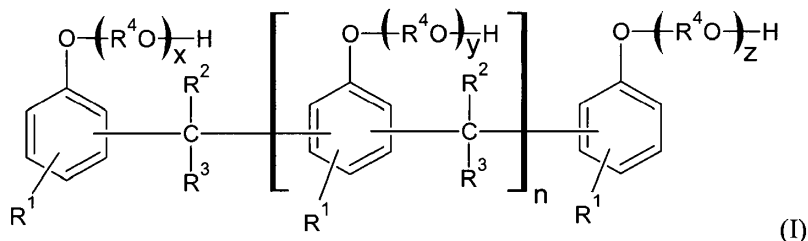
En una realización, la resina de tipo novolaca puede tener un peso molecular promedio en número de 150 a 5.000 g/mol, de 300 a 4.000 g/mol, de 500 a 3.000 g/mol, de 1.000 a 2.500 g/mol, incluso de 1.500 a 2.000 g/mol. En una realización, la resina de tipo novolaca puede tener un peso molecular promedio en número de 200 a 1.000 g/mol. Aquí, como en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.

De acuerdo con la presente tecnología, la resina fenólica se modifica en un grado mínimo. En una realización, la resina fenólica está oxialquilada al menos en un 30%; oxialquilada en al menos un 40%; oxialquilada en al menos un 50%; oxialquilada en al menos un 60%; oxialquilada en al menos un 75%; oxialquilada en al menos un 85%; incluso oxialquilada en al menos un 90%. Es decir, en una realización, la resina de tipo novolaca modificada comprende 70% o menos, 60% o menos, 50% o menos, 40% o menos, 25% o menos, 15% o menos, o incluso 10% o menos de grupos hidroxilo fenólicos libres presentes en la resina fenólica original. En una realización, la resina de tipo novolaca modificada comprende de 0% a 70% de grupos hidroxilo fenólicos libres presentes en la resina fenólica original; 5% a 60% de grupos hidroxilo fenólicos presentes en la resina fenólica original; 10% a 50% de grupos hidroxilo fenólicos presentes en la resina fenólica original; 15% a 45% de grupos hidroxilo fenólicos presentes en la resina fenólica original; incluso de 20% a 40% de grupos hidroxilo fenólicos presentes en la resina fenólica original. Aquí, como en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar rangos nuevos y no revelados. Como se usa aquí, el porcentaje de grupos hidroxilo libres de la resina fenólica modificada y el porcentaje de modificación (por ejemplo, el porcentaje al que se oxialquila la resina) se expresa en términos de porcentaje molar o en moles de la resina.

La resina fenólica se modifica para proporcionar grupos hidroxilo primarios. La resina fenólica se modifica para proporcionar una resina fenólica en donde al menos el 50%; al menos el 60%; incluso al menos el 75% de los grupos hidroxilo fenólicos que han sido modificados son alcoholes primarios. En una realización, la resina fenólica se modifica para proporcionar una resina fenólica donde de al menos 50% a al menos 100%, de al menos 60% a al menos 95%, incluso de al menos 75% a al menos 90% de los grupos hidroxilo fenólicos se han modificado para proporcionar un alcohol primario. En un aspecto, pueden proporcionarse resinas de tipo novolaca modificadas con grupos hidroxilo primarios terminales modificando el grupo fenol con óxido de etileno, carbonato de etileno o una combinación de ellos. En una realización, la resina de tipo novolaca se modifica para proporcionar resinas terminadas en hidroxilo con al menos un grupo hidroxilo secundario.

En general, las resinas fenólicas modificadas se proporcionan de forma que el grupo hidroxilo fenólico se ha modificado con óxido de alquileno, carbonato de alquileno o ambos. La resina fenólica modificada se puede preparar oxialquilando primero un compuesto fenólico con un óxido de alquileno, carbonato de alquileno o ambos, y luego haciendo reaccionar el fenol modificado con un aldehído. Alternativamente, la resina fenólica modificada se puede preparar oxialquilando los grupos hidroxilo fenólicos de una resina de tipo novolaca ya formada. Según la presente invención, la resina fenólica se modifica con un carbonato de alquileno.

El carbonato de alquileo o el óxido de alquileo reaccionan con la novolaca para formar un poliol de novolaca modificada químicamente. El poliol de novolaca modificado puede estar 100% aloxilado o comprender algunos grupos hidroxilo fenólicos. En realizaciones, el poliol de novolaca modificado puede estar representado por un compuesto de fórmula:



5 donde n tiene un valor medio de 0,2 a 6;

x, y y z tienen valores de 0 a 25 donde x + y + z es mayor que 0;

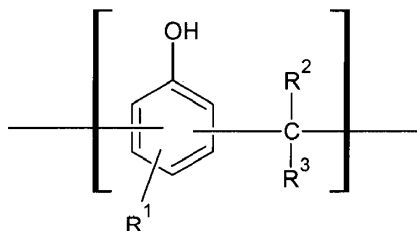
R¹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o un grupo alquilo o una mezcla de ellos;

R² y R³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo; y

10 R⁴ se elige independientemente de un grupo alquilo. En realizaciones, n puede ser de 0,5 a 4; x, y y z son independientemente de 1 a 10. El grupo alquilo R² y R³ puede elegirse entre hidrógeno o entre un grupo alquilo C1-C10. El grupo alquilo C1-C10 puede ser lineal o ramificado. El grupo alquilo R⁴ puede elegirse de un grupo alquilo C1-C10 o una mezcla de ellos, una mezcla de ellos, y en realizaciones de un grupo alquilo C2-C4 o una mezcla de ellos.

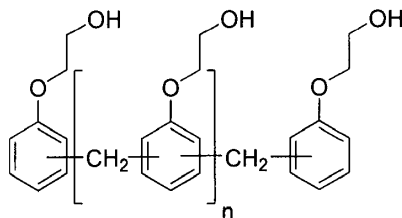
15 En realizaciones, el grupo alquilo R⁴ es tal que la resina alcoxilada comprende grupos hidroxilo primarios. En otras realizaciones, el grupo alquilo R⁴ puede ser tal que la resina modificada comprenda grupos hidroxilo secundarios.

Cuando una parte de la resina fenólica no se modifica, x, y y/o z serán iguales a 0 o pueden tener un valor fraccionario por debajo de 1. Se apreciará que cuando la resina fenólica modificada está menos del 100% alcoxilada, la fórmula puede comprender además grupos de resina fenólica sin modificar:

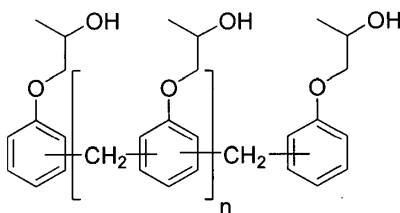


20 donde R¹, R² y R³ pueden ser como se han descrito arriba.

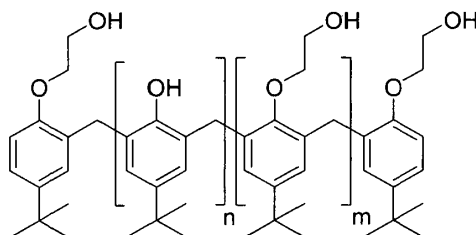
Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran diversas estructuras químicas de polioles de novolaca. Se entenderá que se pueden añadir óxidos de etileno y propileno para crear grupos alcoxi de cadena más larga. En una realización, un poliol de novolaca modificado basado en fenol, formaldehído y carbonato de etileno u óxido de etileno puede tener la siguiente estructura donde n puede ser como se describe anteriormente (100% de alcoxilación):



25 En una realización, un poliol de novolaca modificado basado en fenol, formaldehído y carbonato de propileno u óxido de propileno puede tener la siguiente estructura donde n puede ser como se describe anteriormente (100% de alcoxilación):



En una realización, un poliol de novolaca modificado basado en p-terc-butilfenol, formaldehído y carbonato de etileno u óxido de etileno puede tener la siguiente estructura donde $n=1$ y $m=4$ (< 100% de alcoxilación):



- 5 El poliol de novolaca modificada químicamente puede tener una funcionalidad hidroxilo promedio de 1 a 20, de 3 a 17, de 7 a 14, incluso de 10 a 13. En una realización, el poliol de novolaca modificada químicamente puede tener una funcionalidad hidroxilo promedio de 2 a 10. En una realización, el poliol de novolaca modificada químicamente puede tener una funcionalidad hidroxilo promedio de 3 a 8. Aquí, como en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.
- 10 La composición de espuma puede contener la resina fenólica modificada en una cantidad de 1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso basado en el peso total del sistema; del 3 por ciento en peso al 20 por ciento en peso; incluso del 5 por ciento en peso al 20 por ciento en peso basado en el peso total del sistema. El peso total del sistema se calcula sumando el peso total de la composición menos el peso del agente de soplado físico. Aquí, como en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos
- 15 nuevos y no descritos.

Las composiciones de espuma también comprenden los componentes o aditivos adecuados para hacer una composición de espuma particular y particularmente para hacer espumas rígidas de poliuretano que incluyen un componente de poliol, un componente de isocianato y un catalizador.

- El componente de poliol no está particularmente limitado y puede elegirse según se desee para un propósito particular o una aplicación prevista. En diversas realizaciones, el poliol puede elegirse entre poliéster polioles, poliéter polioles, policarbonato polioles, poliolefina polioles terminados en hidroxilo, etc., o una combinación de dos o más de ellos. Los polioles pueden ser, por ejemplo, poliéster dioles, poliéster trioles, poliéter dioles, poliéter trioles, etc. Alternativamente, el poliol puede seleccionarse del grupo de polioéter polioles, policaprolactonas, poliéter polioles bromados, polioles acrílicos, etc., o un combinación de dos o más de ellos. Cuando se utilizan poliéter polioles de alta funcionalidad, el poliéter poliol de alta funcionalidad puede tener una funcionalidad de 3 a 6. Los polioles como los iniciadores de sacarosa o sorbitol se pueden mezclar con glicoles o aminas de funcionalidad inferior para llevar la funcionalidad de los polioles en el intervalo de 3,5 a 5.

Además, otros polioles particularmente adecuados incluyen poliéster poliál aromático. El poliéster poliál aromático se puede preparar a partir de materiales reaccionantes sustancialmente puros o se pueden usar materiales de partida más complejos, tales como tereftalato de polietileno. Además, los residuos del proceso de tereftalato de dimetilo (DMT) pueden usarse para formar polioles de poliéster aromáticos.

- El poliéster poliál aromático puede comprender átomos de halógeno. Puede ser saturado o insaturado. El poliéster poliál aromático puede tener un contenido de anillos aromáticos (expresado como porcentaje en peso de grupos que contienen al menos un anillo aromático por molécula) de al menos el 30 por ciento en peso, basado en el peso total del compuesto, al 35 por ciento en peso, incluso al 40 por ciento en peso. Son particularmente útiles los poliéster poliolos que tienen un componente ácido que ventajosamente comprende al menos 30 por ciento en peso de restos de ácido ftálico, o restos de isómeros del mismo.

- El poliéster poliol aromático puede tener un índice de hidroxilo superior a 50 mg KOH/g, superior a 100 mg KOH/g, superior a 150 mg KOH/g, superior a 200 mg KOH/g, superior a 250 mg KOH/g, superior a 300 mg KOH/g, superior a 350 mg KOH/g e incluso superior a 400 mg KOH/g. Aquí, como en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.

En una realización, el políéster poliol aromático tiene una funcionalidad que es mayor que 1, mayor que 2, mayor que 3, mayor que 4, mayor que 5, mayor que 6, mayor que 7 e incluso mayor que 8. Aquí como en otros lugares en la descripción y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.

La composición de espuma también incluye una composición de isocianato. El isocianato puede incluir al menos un isocianato y puede incluir más de un isocianato. El isocianato se puede seleccionar de un isocianato aromático, un isocianato alifático o cualquier combinación de ellos. La composición de isocianato puede incluir un isocianato aromático tal como MDI polimérico. Si la composición de isocianato incluye un isocianato aromático, el isocianato aromático puede corresponder a la fórmula $R^5(NCO)_z$ donde R^5 es un radical orgánico polivalente que es aromático y z es un número entero que corresponde a la valencia de R^5 . Generalmente, z es al menos 2.

La composición de isocianato puede incluir, entre otros, 1,4-diisocianatobenceno, 1,3-diisocianato-o-xileno, 1,3-diisocianato-p-xileno, 1,3-diisocianato-m-xileno, 2,4-diisocianato-1-clorobenceno, 2,4-diisocianato-1-nitrobenceno, 2,5-diisocianato-1-nitrobenceno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 1-metoxi-2,4-fenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetano y diisocianato de 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, triisocianatos tales como triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, poliisocianato de polimetileno polifenileno y triisocianato de 2,4,6-tolueno, tetraisocianatos tales como tetraisocianato de 4,4'-dimetil-2,2'-5,5'-difenilmetano, tolueno diisocianato, 2,2'-difenilmetano diisocianato, diisocianato de 2,4'-difenilmetano e, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, poliisocianato de polimetileno polifenileno, mezclas isoméricas correspondientes de ellos y cualquier combinación de ellos.

La composición de espuma también incluye uno o más catalizadores, por ejemplo, un catalizador de gelificación, un catalizador de soplado o un catalizador de trimerización. Los catalizadores generalmente catalizan la reacción del polioli (el componente polioli principal y/o la resina fenólica modificada o no modificada) y una composición de isocianato. Específicamente, un catalizador de gelificación puede catalizar la reacción de hidroxilo a isocianato para generar un enlace uretano. Un catalizador de soplado puede promover una reacción de agua a isocianato para generar un enlace de urea. Un catalizador de trimerización puede promover una reacción de tres grupos isocianato para formar un enlace isocianurato. El catalizador de la presente tecnología puede incluir uno o más catalizadores y típicamente incluye una combinación de catalizadores. El catalizador puede catalizar la reacción exotérmica entre la composición de resina y la composición de isocianato. El catalizador generalmente no se consume en la reacción exotérmica. El catalizador puede incluir cualquier catalizador adecuado o mezclas de catalizadores conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen, entre otros, catalizadores de amina en diluyentes apropiados, por ejemplo, bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol; y catalizadores metálicos, por ejemplo, estaño, bismuto, plomo, etc. Si se incluye, el catalizador se puede incluir en varias cantidades. En una realización, el catalizador se selecciona del grupo de N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina (PMDETA), amidinas tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metilmorfolina, S-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutano diamina, N,N,N',N'-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, bis(dimetilaminoetil)éter, bis(dimetilaminopropil)urea dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo[3.3.0]octano y típicamente 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano, compuestos de alcanolamina como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, dimetiletanolamina, tris(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas, incluyendo tris(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, incluido el hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metales alcalinos, incluidos el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio, alcóxidos de metales alcalinos, incluidos el metóxido de sodio y el isopropóxido de potasio, sales de metales alcalinos de ácidos grasos de cadena larga que tienen de 10 a 20 átomos de carbono y/o grupos hidroxilo laterales, estaño, hierro, plomo, bismuto, mercurio, titanio, hafnio, circonio, cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato estannoso estabilizado con octoato de plomo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), y sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos tales como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, sales de potasio, octoato de potasio, acetato de potasio y cualquier combinación de ellos. En diversas realizaciones, el catalizador se puede incluir en cantidades de 0,5 a 3, de 0,5 a 8, de 1 a 7, de 3 a 5,5, incluso de 3,5 a 4,5 por ciento en peso de la composición de espuma.

Las composiciones de espuma también incluyen un tensioactivo. El tensioactivo puede ser un tensioactivo de silicona, un tensioactivo sin silicona o una combinación de ambos. En la presente invención se puede utilizar cualquier tensioactivo conocido en la técnica. En una realización, el tensioactivo se selecciona del grupo de tensioactivos de silicona. Generalmente, los tensioactivos de silicona pueden controlar el tamaño de las celdas, el contenido de celdas cerradas y la forma de la espuma rígida producida a partir de la reacción de la composición de resina y la composición de isocianato.

En una realización, el tensioactivo puede incluir tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y combinaciones de ellos. En diversas realizaciones, el tensioactivo puede incluir, entre otros, tensioactivos de polioxialquileno polioli, tensioactivos de alquilfenol etoxilado y combinaciones de ellos. En una realización, puede incluir las sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales de metales alcalinos y/o amonio de ácido oleico, ácido esteárico, ácido dodecibenceno-disulfónico o ácido dinaftilmetano-disulfónico y ácido ricinoleico, estabilizadores de espuma tales como copolímeros de siloxaneoxialquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, aceite de ricino, ésteres de aceite de ricino y ésteres de ácido ricinoleico, y reguladores celulares, tales como alcoholes grasos, dimetilpolisiloxanos y combinaciones de ellos. En una realización, la composición de espuma puede incluir Niox® L-6900.

El tensioactivo puede estar presente en cualquier cantidad apropiada. En varias realizaciones, el tensioactivo está presente en cantidades de 0,5 a 3, de 1 a 3, o al 2 por ciento en peso de la composición de espuma.

La composición de espuma también puede incluir un tensioactivo sin silicona. El tensioactivo sin silicona puede usarse con los tensioactivos de silicona o en solitario. En la presente invención se puede utilizar cualquier tensioactivo conocido en la técnica. Por tanto, el tensioactivo puede incluir tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfóteros y combinaciones de ellos. En diversas realizaciones, el tensioactivo puede incluir, entre otros, tensioactivos de polioxialquileño poliol, tensioactivos de alquilfenol etoxilado y combinaciones de ellos. Si el tensioactivo está incluido en la composición de resina, el tensioactivo puede estar presente en cualquier cantidad apropiada.

La composición de espuma también incluye uno o más agentes de soplado que incluyen, entre otros, agentes de soplado físicos, agentes de soplado químicos o cualquier combinación de ellos. En una realización, el agente de soplado puede incluir un agente de soplado físico junto con un agente de soplado químico, y el agente de soplado puede incluirse en la composición de espuma. El agente de soplado físico normalmente no reacciona químicamente con la composición de resina ni/o con un isocianato para proporcionar un gas de soplado. El agente de soplado físico puede ser un gas o un líquido. Un agente de soplado físico líquido puede convertirse en un gas cuando se calienta y puede volver a ser líquido cuando se enfría. El agente de soplado físico puede reducir la conductividad térmica de la espuma rígida de poliuretano. El agente de soplado puede incluir, entre otros, cloruro de metileno, acetona y dióxido de carbono líquido, hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos tales como hidrocarburos halogenados y alcanos, acetales, agua, alcoholes, glicerol, ácido fórmico y cualquier combinación de ellos. En realizaciones, la composición comprende un agente químico de soplado elegido entre agua, ácido fórmico o una combinación de ellos.

En diversas realizaciones, el agente de soplado se puede seleccionar de isómeros de pentano, hidrofluorocarburos, hidrocarburos C2-C7 no halogenados volátiles tales como alcanos, incluido N-pentano, alquenos, cicloalcanos que tienen hasta 6 átomos de carbono, éter dialquílico, éteres de cicloalquileño y cetonas, e hidrofluorocarburos, hidrofluorocarburos C1-C4, hidrocarburos volátiles no halogenados como alcanos lineales o ramificados como butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, n- e isopentanos, n- e isohexanos, n- e isoheptanos, n- e isooctanos, n- e isononanos, n- e isodecanos, n- e isoundecanos, y n- e isododecanos, alquenos como 1-penteno, 2-metilbuteno, 3-metilbuteno y 1-hexeno, cicloalcanos como ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano, éteres lineales y/o cíclicos como dimetiléter, dietiléter, metiletiléter, vinil metil éter, vinil etil éter, divinil éter, tetrahidrofurano y furano, cetonas como acetona, metiletilcetona y ciclopentanona, isómeros de ellos, hidrofluorocarburos como difluorometano (HFC-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,2-difluoroetano (HFC-142), trifluorometano, heptafluoropropano (R-227a), hexafluoropropano (R-136), 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano, fluoroetano (R-161), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, pentafluoropropileno (R-2125a), 1,1,1,3-tetrafluoropropano, tetrafluoropropileno (R-2134a), difluoropropileno (R-2152b), 1,1,2,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butano y 1,1,1,3,3-pentafluoropentano (245fa), sus isómeros, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), sus isómeros y combinaciones de ellos. En diversas realizaciones, el agente de soplado puede definirse además como 1,1,1,3,3-pentafluoropentano (245fa) o una combinación de HFC 245fa, 365MFC, 227ea y 134a. En una realización alternativa, el agente de soplado puede definirse además como 365 MFC, que puede mezclarse con 227ea.

En diversas realizaciones, el agente de soplado puede estar presente en cantidades de 0,1 a 20, de 1 a 18, de 4 a 16, de 7 a 14, de 9 a 12 o de 10 a 11 por ciento en peso de la composición de la espuma. Generalmente, la cantidad de agente de soplado y/o agua puede seleccionarse en base a la densidad deseada de la espuma rígida y la solubilidad del agente de soplado en la composición de resina. Puede ser deseable minimizar las cantidades del agente de soplado utilizado para reducir los costes.

La composición de espuma también puede incluir un agente reticulante y/o un prolongador de cadena. El agente reticulante puede incluir, entre otros, un poliol adicional, aminas y cualquier combinación de ellos. Si el agente reticulante está incluido en la composición de espuma, el agente reticulante puede estar presente en cualquier cantidad apropiada. Los prolongadores de cadena contemplados para su uso en la presente tecnología incluyen, entre otros, hidrazina, diaminas primarias y secundarias, alcoholes, aminoácidos, hidroxiácidos, glicoles y combinaciones de ellos. Los prolongadores de cadena específicos que se contemplan para su uso incluyen, entre otros, mono y dietilenglicoles, mono y dipropilenglicoles, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol, metilpropilendiol, mono, di y trietanolaminas, N-N'-bis-(2 hidroxipropilanolilina), trimetilolpropano, glicerina, hidroquinona bis(2-hidroxietil)éter, 4,4'-metilen-bis(2-cloroanilina, dietiltoluenodiamina, 3,5-dimetiltio-toluenodiamina, hidrazina, isoforonadiamina, ácido adípico, silanos y cualquier combinación de ellos.

La composición de espuma también puede incluir uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, entre otros, retardantes de la llama no reactivos (p. ej., varios fosfatos, varios fosfonatos, fosfato de trietilo, fosfato de tricloropropilo, fosfato de trifenilo o fosfonato de dietiletilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris-etilo, fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, varios compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de alúmina, cloruro de polivinilo y cualquier combinación de ellos), retardantes de la llama no reactivos/exentos de OH, terminadores de cadena, diluyentes inertes, aminas, agentes antiespumantes, agentes liberadores de aire, agentes humectantes, modificadores de superficie, ceras, rellenos inorgánicos inertes, tamices moleculares, rellenos inorgánicos reactivos, vidrio picado, otros tipos de vidrio como estera de vidrio, aditivos de procesamiento, agentes tensioactivos, promotores de adhesión, antioxidantes, colorantes, pigmentos, estabilizadores de luz ultravioleta, agentes tixotrópicos, agentes antienviejecimiento, aditivos antiestáticos, lubricantes, agentes de acoplamiento, disolventes, promotores de reología, abridores de celdas, aditivos de liberación y combinaciones de ellos. El uno o más aditivos pueden estar presentes en la composición de espuma en cualquier cantidad.

Además de la composición de la espuma, esta tecnología también proporciona un método para formar la espuma y un método para formar la espuma sobre una superficie.

El método para formar la espuma rígida normalmente incluye la etapa de combinar la resina de novolaca modificada, el polioliol y la composición de isocianato. El polioliol y la composición de isocianato se combinan de modo que el índice de isocianato sea 250 o menos. En realizaciones, el índice de isocianato es 225 o menos; 200 o menos; 150 o menos; 125 o menos; 100 o menos; incluso 90 o menos. En realizaciones, el índice de isocianato es de 90 a 250, de 95 a 240, de 100 a 200, de 115 a 180, incluso de 125 a 165. En una realización, el índice de isocianato es de 90 a 225; incluso de 100 a 200. Los expertos en la técnica apreciarán que la espuma puede ser una espuma de poliuretano o una espuma poliisocianurada. Las espumas en las que el índice de isocianato es 250 se encuentran típicamente en la categoría de espumas de poliisocianurato. Se apreciará, sin embargo, que no existe un valor absoluto del índice para diferenciar una espuma de poliuretano de una espuma de poliisocianurato.

El método para formar la espuma rígida sobre la superficie puede incluir las etapas de combinar los componentes para formar una mezcla de espuma. Generalmente, la etapa de combinar puede ocurrir en un aparato de mezclado tal como un mezclador estático, una cámara de mezclado por impacto o una bomba de mezclado. En una realización, la etapa de mezclar ocurre en un tubo de mezcla estático. Alternativamente, la composición de espuma y la composición de isocianato se pueden combinar en una boquilla de pulverización.

En una realización, los componentes se combinan con una corriente de aire que normalmente tiene una presión de 0,07 a 0,34 bar (1 a 5 psi). La composición de isocianato puede combinarse con la corriente de aire antes de combinarla con la composición de espuma. Alternativamente, el polioliol y la resina de tipo novolaca modificada pueden combinarse con la corriente de aire antes de combinarlos con la composición de isocianato. Además, los componentes pueden combinarse simultáneamente con la corriente de aire. Se cree que la corriente de aire ayuda a mezclar y promueve un rociado y una distribución uniformes de la mezcla de espuma.

Los componentes pueden combinarse mientras están en una superficie o separados de la superficie. En una realización, los componentes pueden combinarse en el cabezal de una pistola pulverizadora o en el aire situado por encima de la superficie a la que se aplica la composición. Los componentes pueden combinarse y aplicarse a la superficie mediante cualquier método conocido en la técnica, incluidos rociado, inmersión, vertido, revestimiento, pintura, etc.

La presente tecnología proporciona una espuma rígida de poliuretano ("espuma rígida"). La espuma rígida puede ser de celdas abiertas o cerradas y puede incluir una estructura polimérica altamente reticulada que permite que la espuma tenga buena estabilidad térmica, alta resistencia a la compresión a baja densidad, baja conductividad térmica y buenas propiedades de barrera. Normalmente, la espuma rígida de esta tecnología puede tener una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente (aproximadamente $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente $73,4^{\circ}\text{F} \pm 3,6^{\circ}\text{F}$)) y suele ser rígida a temperatura ambiente. Generalmente, las espumas son rígidas a sus temperaturas de transición vítrea o por debajo de ellas, especialmente en las regiones vítreas de sus módulos de almacenamiento. La espuma rígida puede tener una densidad de 10 a 1.100 kg/m³, de 50 a 1.000 kg/m³, de 100 a 850 kg/m³, de 250 a 650 kg/m³, incluso de 350 a 500 kg/m³. En una realización, la espuma rígida puede tener una densidad de 10 a 50 kg/m³.

La mezcla de espuma se puede aplicar a cualquier superficie adecuada, por ejemplo, ladrillo, hormigón, mampostería, tabiquería seca, placas de yeso, enlucido, metal, piedra, madera, plástico, un compuesto polimérico o cualquier combinación de ellos. Además, la superficie puede ser la superficie de un molde y, por lo tanto, la espuma rígida puede formarse en el molde.

La espuma rígida resultante se puede utilizar en forma de placa, moldura o cavidad rellena. La cavidad rellena, por ejemplo, puede ser una tubería, una pared aislada, una estructura de casco aislada. La espuma rígida puede ser una espuma rociada, una espuma de burbujas o un producto laminado de fabricación continua o un producto laminado de fabricación discontinua, incluidos, entre otros, un laminado o un producto laminado formado con otros materiales, como tableros duros, placas de yeso, plásticos, papel, metal o una combinación de ellos.

La mezcla de espuma se puede rociar a un ritmo de rociado de 0,45 a 13,61 kg/min (1 a 30 lbs/min), a un ritmo de 2,27 a 11,34 kg/min (5 a 25 lbs/min), e incluso a un ritmo de 2,27 a 9,07 kg/min (5 a 20 lbs/min). Además, la mezcla de espuma generalmente se puede rociar a una presión de menos de 207 bar (3000 psi).

En varias realizaciones, la mezcla de espuma se puede rociar en una sola pasada de modo que la espuma rígida que se forma a partir de ella tenga un espesor (en una sola pasada) de 2,54 a 25,4 cm (1 a 10 pulgadas), de 5,08 a 20,32 cm (2 a 8 pulgadas), de 7,62 a 17,78 cm (3 a 7 pulgadas), de 10,16 a 15,24 cm (4 a 6 pulgadas), de 10,16 a 12,7 cm (4 a 5 pulgadas), o incluso de 15,24 a 22,86 cm (6 a 9 pulgadas), con decoloración y/o quemaduras mínimas o no visibles. Aquí, como en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, los valores numéricos pueden combinarse para formar intervalos nuevos y no descritos.

Las espumas rígidas preparadas de acuerdo con las realizaciones de la presente tecnología pueden mostrar una procesabilidad mejorada en comparación con las espumas sin los aditivos de resina fenólica modificada descritos en el presente documento. La presente espuma puede exhibir menos defectos, que incluyen, entre otros, menos contracción y deformación. Esta característica puede ser útil en la fabricación de paneles sándwich. Los paneles sándwich pueden comprender al menos una capa relativamente plana (es decir, una capa que tiene dos dimensiones

generalmente grandes y una dimensión generalmente pequeña) de la espuma rígida, revestida en cada uno de sus lados de mayor dimensión con al menos una capa, por dicho lado, de material flexible o rígido, tal como una lámina o una capa más gruesa de un metal u otro material que proporcione estructura. Tal capa puede, en ciertas realizaciones, servir como sustrato durante la formación de la espuma.

- 5 Además, la mezcla de espuma producida en el método descrito anteriormente a partir de los componentes identificados anteriormente puede tener una conductividad térmica mejorada. En particular, las presentes composiciones que emplean una resina fenólica modificada, tal como una resina novolaca modificada con grupos hidroxilo primarios terminales, pueden reducir la conductividad térmica de la composición de espuma en relación con una composición de espuma similar que carece de la resina novolaca modificada. En una realización, la espuma puede
- 10 tener una conductividad térmica inicial de 25 mW/m•K o menos; a 24 mW/m•K o menos; 23 mW/m•K o menos; 22 mW/m•K o menos; 21 mW/m•K o menos; incluso 20 mW/m•K o menos medida entre 10°C y 36°C de temperatura. Por ejemplo, en una realización, el uso del 15% de la resina de novolaca químicamente modificada sobre la composición de espuma total, excluido el agente de soplado físico, dio como resultado un beneficio superior a 0,8 mW/m•K para la conductividad térmica inicial.
- 15 Las espumas rígidas que comprenden las composiciones de espuma descritas anteriormente pueden entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

- Se prepararon espumas rígidas de poliuretano según las formulaciones descritas en la tabla siguiente. Las espumas se prepararon haciendo primero una mezcla de resinas que comprendía los diferentes polioles, retardantes de la llama, catalizadores, agua, tensioactivos y la resina fenólica cuando correspondía en un vaso de plástico de 1 litro. Se utilizó
- 20 un peso adecuado para obtener un llenado suficiente del molde, en los experimentos dados a conocer se utilizó un factor de multiplicación de 1,7 versus la formulación de la Tabla 2 para obtener los gramos requeridos de ingredientes a utilizar. Se usó pentano como agente de soplado físico y se añadió a esta mezcla de resinas hasta el peso objetivo, luego la mezcla se mezcló suavemente con una espátula hasta que se logró una mezcla de premezcla homogénea.
- 25 Se añadió pentano adicional para corregir la pequeña cantidad perdida por evaporación durante la mezcla. Este procedimiento se repitió hasta que se alcanzó el peso requerido y se mantuvo estable.

- La cantidad requerida de isocianato se prepesó en otro vaso y se añadió rápidamente al vaso que contenía la premezcla de polioliol-pentano. Esta mezcla reactiva se mezcló adicionalmente a 4000 rpm durante 5 segundos utilizando un mezclador mecánico de alta energía equipado con una hélice circular de 6 cm. Inmediatamente se vertió
- 30 la mezcla reactiva a lo largo de un costado de un molde metálico cuadrado de 30 cm x 30 cm con 6 cm de espesor y se midió el tiempo de crema. El molde se precalentó a 45°C al menos 1 hora antes de la mezcla y sus caras internas se cubrieron con revestimientos de aluminio herméticos al gas antes de pesar los productos químicos. El molde se cerró y la espuma se expandió desde el lado de vertido hacia el lado opuesto del molde como dirección de flujo principal. Se obtuvo un bloque de espuma rígida cubierto con los paramentos después de desmoldar a los 15 minutos.
- 35 El tiempo de gel se midió a partir del material reactivo restante en la copa.

- El bloque de espuma se mantuvo durante 24 horas con el revestimiento a temperatura ambiente. A continuación, se cortó una pieza para medir la conductividad térmica desde el centro del bloque con dimensiones de 20 cm x 20 cm x 4 cm. Esta pieza se usó para medir la densidad de la espuma del núcleo y para medir la conductividad térmica entre
- 40 10°C y 36°C usando un medidor de flujo de calor FOX Lasercomp 200. El valor registrado se denomina conductividad térmica inicial.

- Se produce un segundo bloque equiparable para mediciones de compresión. De este bloque, se cortaron cuatro (4) piezas de espuma de núcleo con dimensiones de 5 cm x 5 cm x 5 cm desde la mitad del bloque después de un tiempo de curado de al menos 48 horas a temperatura ambiente. Se probó la compresión de dos de estos a lo largo de un eje paralelo a la dirección del flujo definida como desde el lado de vertido hasta el lado opuesto del bloque. Los otros dos
- 45 fueron probados para compresión a lo largo de un eje perpendicular al flujo. La dureza a la compresión o la resistencia a la compresión se registró como la fuerza de compresión al 10% y se expresó en kPa, se dieron a conocer los valores de compresión promedio de las dos piezas para cada dirección de ensayo.

- La composición de espuma de control no incluía ninguna resina de novolaca modificada. Los ejemplos 1, 2 y 4 y los ejemplos de referencia 3 y 5 incluyen una resina de tipo novolaca modificada en donde se han modificado más del
- 50 90% de los grupos hidroxilo fenólicos. Los ejemplos 1, 2 y 4 y el ejemplo de referencia 3 emplean óxido de etileno o carbonato de etileno para proporcionar una novolaca modificada con hidroxilos primarios. El ejemplo de referencia 5 usó una novolaca modificada con óxido de propileno para dar una novolaca con un hidroxilo secundario. La Tabla 1 identifica las propiedades de las resinas fenólicas modificadas.

Tabla 1

	Resina fenólica antes de la modificación		Tipo de modificación	Diluyente	Composición de resina resultante	
	funcionalidad OH	Mn molecular promedio (g/mol)			Valor de OH (mg KOH/g)	Contenido TEP (%)
Mezcla de resina fenólica modificada 1	3	314	aducto con carbonato de etileno	TEP	290	27,6
Mezcla de resina fenólica modificada 2	3	314	aducto con carbonato de etileno	TEP	290	27
Mezcla de resina fenólica modificada 3	3	314	aducto con óxido de etileno	TEP	261	42,4
Mezcla de resina fenólica modificada 4	6	630	aducto con carbonato de etileno	TEP	250	40
Mezcla de resina fenólica modificada 5	3	314	aducto con óxido de propileno	TEP	232	34,1

Tabla 2

	Espuma de control	Ejemplo 1 (CE >90%)	Ejemplo 2 (CE >90%)	Ejemplo de referencia 3 (CE > 90%)	Ejemplo 4 (CE >90%)	Ejemplo de referencia 5 (CE > 90%)
Formulación						
Poliéter polioliol (Voranol® RN 411)	37,4	31,7	31,6	30,8	8,4	32,7
Polioliol poliéster (Stepanpol® PS 2412)	9,3	7,9	7,9	7,7	33,6	8,2
Poliéter polioliol bromado (Ixiol® B251)	23,4					
Fosfato de trietilo (TEP)	23,4	11,5	11,9	0,0	2,1	6,9
Catalizador 1: DMCHA (Niax® C-8)	2,8					
Catalizador 2: PMDETA (Niax® C-5)		0,48	0,40	0,38	0,42	0,41
Catalizador 3: Niax® K-Octoato	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Agua	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Surfactante: Niax® L-6900	1,9	1,6	1,6	1,5	1,7	1,6
Resina novolaca 1 (27,6% TEP)		45,2				
Resina novolaca 2 (27% TEP)			45,1			
Resina novolaca 3 (42,4% TEP)				58,1		
Resina novolaca 4 (40% TEP)					52,1	
Resina novolaca 5 (34,1% TEP)						48,6
Componente polioliol total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Agente de soplado (N-pentano)	7,3	7,5	7,5	7,7	7	7,3
Suprasec® 2085 (isocianato MDI polimérico)	108,4	115,1	114,6	120	105	110,2
Índice de isocianato	140	140	140	140	140	140
% RF líquida/sistema total	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
% resina fenólica/sistema total	0	15,2	15,3	15,2	15,3	15,3
% resina fenólica/mezcla de polioles	0	32,8	32,9	33,5	31,3	32,0
Reactividad						
Tiempo de crema (s)	8	9	10	10	10	10
Tiempo de gel (s)	38	39	40	42	41	44

	Espuma de control	Ejemplo 1 (CE >90%)	Ejemplo 2 (CE >90%)	Ejemplo de referencia 3 (CE > 90%)	Ejemplo 4 (CE >90%)	Ejemplo de referencia 5 (CE > 90%)
Propiedades de la espuma						
Panel moldeado de densidad central (kg/m ³)	54,2	53,6	54,6	56,9	53,6	52,3
Conductividad térmica inicial						
Lambda 10 - 36°C (mW/m·K)	23,85	23,09	22,93	22,57	21,94	23,65
Resistencia a la compresión 10% (kPa)						
Paralelo al flujo	275	314	330	388	417	278
perpendicular al flujo	298	323	368	330	232	276

Los datos de las Tablas 1 y 2 muestran varias formulaciones y sus propiedades químicas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende:
 - un poliol o una mezcla del mismo;
 - un isocianato;
- 5 un catalizador de poliuretano o una mezcla del mismo;
 - una resina fenólica modificada, siendo la resina fenólica modificada una resina fenólica oxialquilada en donde al menos el 50% en moles, preferiblemente el 75% en moles o más, de los grupos hidroxilo fenólicos se han modificado para proporcionar grupos hidroxilo primarios, en donde la resina fenólica está modificada con un carbonato de alquileo; y la composición tiene un índice de isocianato de aproximadamente 250 o menos;
- 10 un tensioactivo;
 - uno o más agentes de soplado elegidos entre un agente de soplado físico o una mezcla de ellos, un agente de soplado químico o una mezcla de ellos, o cualquier combinación de ellos; y
 - opcionalmente, un aditivo retardante de la llama o una mezcla de ellos.
- 15 2. La composición de espuma de la reivindicación 1, donde la resina fenólica modificada se modifica con carbonato de etileno.
3. La composición de espuma de la reivindicación 1, donde la resina fenólica modificada tiene menos del 50% en moles, preferiblemente menos del 25% en moles, más preferiblemente menos del 10% en moles, de grupos hidroxilo fenólicos libres.
- 20 4. La composición de espuma de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende además la resina fenólica modificada en una cantidad de 1 por ciento en peso a 25 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad de 3 por ciento en peso a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición excluyendo el agente de soplado físico.
5. La composición de espuma de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde la composición tiene un índice de isocianato de 200 o menos.
- 25 6. La composición de espuma de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el poliol se selecciona de poliéster polioles, poliéter polioles, polioles de policarbonato, polioles de politioéter, policaprolactonas, poliéter polioles bromados, polioles acrílicos o una combinación de dos o más de ellos.
7. La composición de espuma de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el catalizador se selecciona de un catalizador de gelificación, un catalizador de soplado y un catalizador de trimerización.
- 30 8. La composición de espuma de cualquiera de las reivindicaciones 1-7 que comprende (i) un agente de soplado físico seleccionado entre un isómero de pentano, un hidrofluorocarburo, una hidrofluoroolefina, un hidroclorofluorocarburo o una combinación de dos o más de ellos; (ii) un agente de soplado químico seleccionado entre agua, ácido fórmico o una combinación de dos o más de ellos; o ambos (i) y (ii).
9. La composición de espuma de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde la composición de isocianato se selecciona entre un isocianato aromático, un isocianato alifático o cualquier combinación de ellos.
- 35 10. Una espuma de poliuretano formada a partir de la composición de espuma de cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
11. La espuma de poliuretano de la reivindicación 10, en donde se mantuvo un bloque de espuma con un revestimiento a temperatura ambiente durante 24 horas y se cortó una pieza para medir la conductividad térmica del centro del bloque de dimensión 20 cm x 20 cm x 4 cm, donde la pieza de espuma tiene una conductividad térmica inicial de 23 mW/m•K o menos, preferiblemente de 22 mW/m•K o menos, a una temperatura entre 10°C y 36°C usando un medidor de flujo de calor FOX Lasercomp 200.
- 40 12. Un artículo que comprende la espuma de poliuretano de la reivindicación 10 u 11.
13. Un método para formar una espuma de poliuretano que comprende hacer reaccionar la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para formar una espuma.