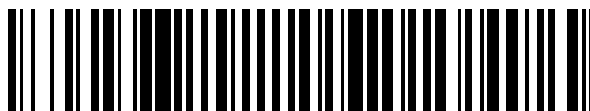


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 259**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/54 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10708878 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2414422**

54 Título: **Composiciones de polioliol estables en almacenamiento para producir espuma de poliisocianurato rígida**

30 Prioridad:

01.04.2009 US 165626 P

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

30.04.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48647, US**

72 Inventor/es:

**GOLINI, PAOLO y
PIGNAGNOLI, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 259 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de polioliol estables en almacenamiento para producir espuma de poliisocianurato rígida

Antecedentes

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a espumas de poliisocianurato. Más específicamente, se refiere a espumas rígidas de poliisocianurato preparadas a partir de composiciones poliólicas relativamente estables durante su almacenaje.

Antecedentes de la técnica

10 Las espumas de poliisocianurato se usan ampliamente como materiales aislantes en la industria de la construcción. Por regla general, estas espumas son espumas rígidas, de celdas cerradas, que contienen en las celdas un gas de baja conductividad, tal como un compuesto hidroc fluorocarbonado (HCFC). Las composiciones formadoras de espumas, que son líquidas, se puede usar en aplicaciones de vertido in situ; o aplicaciones rociadas; y para formar tableros de espuma rígida. Los tableros, en particular, incluyen con frecuencia una superficie de apoyo tal como una hoja metálica fina, a la que se adhiere la espuma.

15 Desgraciadamente, las espumas de poliisocianurato, por lo general formadas a partir de polioles de poliésteres y metilendimetil-diisocianato (MDI) en una relación de MDI/polioliol por encima de 250, pueden tener inconvenientes. Un problema frecuente es que las espumas pueden exhibir una pobre cohesión y/o adherencia (resistencia, por adherencia, a la tracción) cuando está con una superficie de apoyo hecha con metales, tales como hojas finas metálicas y acero. También puede sufrir la formación de espacios vacíos no deseables en la superficie de contacto espuma/metal.

20 Para muchos poliisocianuratos, el polioliol de poliéster empleado es una estructura de base aromática. Aunque tales espumas de poliisocianurato tienen muchos usos, se ha hallado que la inclusión de al menos algún polioliol de poliéster alifático puede ofrecer otras ventajas. Por ejemplo, el documento US 2006/0047011 A1 describe que las espumas de poliisocianurato preparadas a partir de polioles de poliésteres alifáticos pueden exhibir una mejorada resistencia a la llama, una conductividad térmica más baja, una fragilidad reducida y una mejora de la adherencia superficial. La baja viscosidad permite el potencial uso de espumas aplicadas por rociado. Los polioles alifáticos usados en la presente memoria descriptiva están basados en una combinación de los ácidos adipico, glutárico, succínico y nítrico con agua, esterificados con etilenglicol. Estos polioles tienen un índice de hidroxilo (OH) superior a 200, y viscosidades en el intervalo de 2.000 mPa·s.

30 En otro ejemplo, en el documento US 2001/0003758, se describe una combinación de polioles de poliésteres aromáticos y alifáticos, útiles para preparar espumas rígidas de poliuretano modificadas con isocianurato. Las espumas tienen un índice de isocianato que oscila entre 80 y 380.

El documento EP 1435366 describe una composición poliólica que comprende un poliéter de tipo novolaca y un poliéster aromático para la preparación de espumas rígidas de poliisocianurato.

35 A pesar de la técnica anteriormente descrita, todavía existe la necesidad de espumas de poliisocianurato que exhiban mejoras en la cohesión de la espuma y en la adherencia a superficies de apoyo de acero. Estas y otras características se pueden encontrar en la presente invención.

Resumen de la invención

40 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición poliólica, estable durante el almacenaje, que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de un polioliol de poliéster alifático que tiene un índice de hidroxilo inferior a aproximadamente 100, en la que el polioliol de poliéster alifático se prepara mediante la reacción de al menos un ácido policarboxílico con un compuesto polihidroxilado; de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso de un polioliol de poliéster aromático; de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso de un polioliol de poliéter de tipo novolaca; y de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de un agente de soplado hidrof luorocarbonado; en el que la composición poliólica no exhiba separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos 60 días bajo condiciones ambientales.

50 En otro aspecto, la invención proporciona una formulación para preparar una espuma de poliisocianurato que comprende un poliisocianato y una composición poliólica que comprende (a) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de un polioliol de poliéster alifático que tiene un índice de hidroxilo inferior a aproximadamente 100, en la que el polioliol de poliéster alifático se prepara mediante la reacción de al menos un ácido policarboxílico con un compuesto polihidroxilado; (b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso de un polioliol de poliéster aromático; (c) de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso de un polioliol de poliéter de tipo novolaca; y (d) de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de un agente de soplado hidrof luorocarbonado; siendo la composición poliólica de una manera tal que no exhibe

separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos 60 días bajo condiciones ambientales.

En otro aspecto más, la presente invención proporciona un método para preparar una espuma de poliisocianurato que comprende poner en contacto, bajo condiciones de formación de espuma, (a) un poliisocianato; y (b) una composición poliólica que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de un poliol de poliéster alifático que tiene un índice de hidroxilo inferior a aproximadamente 100, en la que el poliol de poliéster alifático se prepara mediante la reacción de al menos un ácido policarboxílico con un compuesto polihidroxiado; de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso de un poliol de poliéster aromático; de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 por ciento en peso de un poliol de poliéter de tipo novolaca; y de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de un agente de soplado hidroflocarbonado; en el que la composición poliólica no exhiba separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos 60 días bajo condiciones ambientales; con un índice de isocianato que oscila entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente 4; para formar una espuma rígida de poliisocianurato.

Descripción detallada de las realizaciones

La invención, que incluye una composición poliólica que muestra una estabilidad inesperada durante el almacenaje y un método para hacer un poliisocianurato usando la nueva composición poliólica, ofrece a la vez mejoras en el procedimiento y en las propiedades que son ventajosas en la industria de los poliisocianuratos. Según se usa en la presente memoria descriptiva, el término "poliisocianurato" incluye tanto espumas de poliisocianurato, como espumas de polisocianurato modificadas con uretano (PU-PIR). El término "estable durante el almacenaje" se define en la presente memoria descriptiva como que no muestra separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos aproximadamente 60 días bajo condiciones ambientales. Estas mejoras son atribuibles a una composición poliólica que contiene al menos tres componentes específicos, como se describe más adelante en la presente memoria descriptiva.

1) Poliol de poliéster alifático

El primer componente es un poliol de poliéster alifático. Este poliol de poliéster alifático se puede producir de una manera eficaz conocida por los expertos en la técnica. En un método, los polioles de poliésteres alifáticos se pueden producir por medio de una reacción de condensación entre un ácido policarboxílico y un compuesto polihidroxiado. Tales ácidos policarboxílicos pueden tener dos o más grupos ácido carboxílico o un número equivalente de grupos anhídrido, basándose en que un grupo anhídrido es equivalente a dos grupos ácido, y son bien conocidos en la técnica. Preferiblemente, el ácido policarboxílico contiene dos grupos ácido carboxílico. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos que tienen 2 a 12, preferiblemente 2 a 8, átomos de carbono en el radical alquileo. Estos ácidos incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido decanodicarboxílico, y ácido hexanodioico; ácidos cicloalifáticos tales como el ácido hexahidroftálico y los ácidos 1,3- y 1,4-ciclohexanodicarboxílico; y ácidos alcanodioicos 1,4-insaturados, tales como los ácidos fumárico y maleico. También se pueden usar anhídridos de los ácidos polibásicos anteriormente mencionados, tales como el anhídrido maleico o el anhídrido ftálico. También se puede usar una combinación de dos o más de los ácidos polibásicos. En una realización, se prefiere usar ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, o una combinación de ellos. Tales combinaciones de ácidos se pueden conseguir comercialmente y, por lo general, comprenden de 19 a 26 por ciento en peso de ácido adípico, de 45 a 52 por ciento en peso de ácido glutárico, y de 16 a 24 por ciento en peso de ácido succínico.

En otra realización, se puede preparar un poliol de poliéster alifático adecuado a partir de la reacción de condensación de un ácido graso y un ácido policarboxílico con un compuesto polihidroxiado. En la técnica se conocen, en realizaciones no limitadoras, ácidos grasos dímeros (véase, por ejemplo, la publicación US 2005/0124711, y en general son productos de dimerización de ácidos grasos mono- o poliinsaturados y/o sus ésteres. Tales dímeros de ácidos grasos son dímeros de cadenas alquílicas C₁₀ a C₃₀, más preferiblemente C₁₂ a C₂₄, y muy preferiblemente C₁₄ a C₂₂. Los ácidos grasos adecuados para producir los poliésteres de la presente invención incluyen, por ejemplo, productos de dimerización del ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico, y ácido elaídico. También se pueden usar los productos de dimerización de las mezclas de ácidos grasos insaturados, obtenidos en la hidrólisis de aceites y de grasas naturales, por ejemplo aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de algodón y taloil.

Además de los ácidos grasos dímeros, por lo general la dimerización da como resultado diversas cantidades de ácidos grasos oligómeros, tales como trímeros, y estando presentes residuos de ácidos grasos, o ésteres suyos. Los productos que se pueden conseguir comercialmente, tales como los que se pueden conseguir de Uniqema, tienen un contenido de dímeros desde más del 60 por ciento a más del 95 por ciento. El contenido de dímeros es generalmente inferior al 40 por ciento y, preferiblemente, está en el intervalo del 2 al 25 por ciento para usarlo en la presente invención. También pueden ser útiles otros ácidos grasos no dímeros.

Ejemplos de compuestos polihidroxiados adecuados son los alcoholes polivalentes, y en algunas realizaciones dioles, que incluyen pero que no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,2- y 1,3-

propanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, y 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, etanodiol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapropilenglicol, tetrametilenglicol, y sus combinaciones. Si se usan alcoholes trifuncionales o superiores, sus cantidades se pueden seleccionar, por lo general, de manera que la funcionalidad de una mezcla dada tenga un máximo de 2,8, preferiblemente de 2 a 2,3.

5 En una realización, pueden ser particularmente útiles el etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol o una combinación de ellos. En general, se prefieren como materiales de partida compuestos de alquileo y alcoxilalquileo inferiores, caracterizados por tener de 2 a 12 átomos de carbono.

El poliol de poliéster alifático tiene, preferiblemente, un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 a 5.000, más preferiblemente de 1.700 a 3.000, en particular de 1.800 a 2.500, y más preferiblemente de 1.900 a 2.200. Su índice de hidroxilo es, preferiblemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 100, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 80, y más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 mg de KOH/g. Además, puede tener un contenido de ácido libre de menos de aproximadamente 2, preferiblemente menos de aproximadamente 1,5, y más preferiblemente menos de aproximadamente 1,3.

Los procedimientos para la producción de polioles de poliésteres alifáticos son bien conocidos en la técnica. Un método para preparar estos polioles de poliésteres alifáticos es policondensar un dímero de ácido graso, o un éster suyo, y un ácido policarboxílico (no dímero), los cuales son compuestos esencialmente alifáticos, con un compuesto polihidroxílico seleccionado. Para retirar subproductos volátiles, los polioles de poliésteres alifáticos pueden ser sometidos luego destilación bajo presión reducida, seguido de extracción con gas inerte, vacío, u otro método de separación conocido. Sin embargo, es posible que algunos de los materiales de partida puedan incluir grupos aromáticos. En este caso, el contenido de aromáticos del poliol de poliéster alifático final (expresado como tanto por ciento en peso de grupos que contienen al menos un anillo aromático por molécula) está por debajo de aproximadamente el 50 por ciento, es decir, este poliol de poliéster es predominantemente, aunque no necesariamente exclusivamente, de naturaleza alifática.

Los polioles de poliésteres aromáticos alifáticos adecuados resultantes pueden ser, en algunas realizaciones, de naturaleza cicloalifática o heterocíclica, y pueden también incluir polioles de poliésteres alifáticos de lactonas, por ejemplo, épsilon-caprolactona o un ácido hidroxicarboxílico, tal como, por ejemplo, ácido omega-hidroxicaproico.

2) Poliol de poliéster aromático

El segundo componente es un poliol de poliéster aromático. Según se usa en la presente memoria descriptiva, "aromático" se refiere a compuestos orgánicos que tienen al menos un anillo conjugado de enlaces dobles y sencillos alternativos, que imparte una estabilidad global a los compuestos. El término "poliol de poliéster" según se usa en la presente memoria descriptiva, incluye cualquier cantidad minoritaria de poliol sin reaccionar que permanece después de la preparación del poliol de poliéster y/o de poliol no esterificado (por ejemplo, glicol) añadido después de la preparación del poliol de poliéster. Aunque el poliol de poliéster aromático se puede preparar a partir de materiales reactivos sustancialmente puros, pueden resultar provechosos materiales de partida más complejos, tal como el poli(tereftalato de etileno). Otros residuos son los residuos del proceso del tereftalato de dimetilo (DMT), que son residuos sobrantes o de desecho procedentes de la fabricación del DMT.

El poliol de poliéster aromático puede contener opcionalmente, por ejemplo, átomos de halógeno y/o puede ser insaturado y, por lo general, se puede preparar a partir de la misma selección de materiales de partida que los aquí anteriormente descritos, pero al menos uno de los dos, el poliol o el ácido policarboxílico, preferiblemente el ácido, es un compuesto aromático que tiene un contenido de anillo aromático (expresado como tanto por ciento en peso de grupos que contienen al menos un anillo aromático por molécula) que es de al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso, basado en el peso total del compuesto, y preferiblemente superior a aproximadamente el 50 por ciento en peso, es decir, es de naturaleza predominantemente aromática. Son particularmente útiles los polioles de poliésteres que tienen un componente ácido que, ventajosamente, comprende al menos aproximadamente el 30 por ciento en peso de residuos de ácido ftálico, o residuos de sus isómeros. Preferiblemente, el contenido de anillo aromático del poliol de poliéster aromático es de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 90 por ciento en peso, basado en el peso total del compuesto. Los polioles de poliésteres aromáticos preferidos son los polioles de poliésteres crudos obtenido mediante la trans-esterificación de los residuos de reacción crudos o resinas de poliéster sobrantes.

3) Poliol de poliéster de tipo novolaca

El tercer componente es un poliol de poliéster de tipo novolaca. Los polioles de poliéster de tipo novolaca son los productos de alcoxilación de una resina de fenol-formaldehído, que se forma mediante la reacción de eliminación del fenol con el formaldehído en presencia de un catalizador ácido, tal como el ácido acético glacial, seguido de ácido clorhídrico concentrado. Normalmente, se añade una pequeña cantidad de catalizador o de catalizadores ácidos a un fenol miscible, tal como el ácido p-toluenosulfónico, seguido de formaldehído. El formaldehído reaccionará entre dos fenoles para formar un puente de metileno, creando un dímero mediante sustitución aromática electrófila entre las posiciones para del fenol y el formaldehído protonado. Este dímero es el bisfenol F. Otro ejemplo es el bisfenol A, que es el producto de condensación de la acetona con dos fenoles. A medida que la concentración de dímeros aumenta, se pueden formar también trimeros, tetrámeros y oligómeros superiores. Sin embargo, debido a que la

relación molar del formaldehído respecto al fenol se controla en algo menos de 1, la polimerización no se completa. Por eso, la novolaca se puede luego alcoxilar para construir un peso molecular al nivel deseado, deseablemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 500, y en ciertas realizaciones no limitadoras, desde aproximadamente 400 a aproximadamente 1000.

5 Los fenoles que se pueden usar para preparar el iniciador de novolaca incluyen: o-, m-, o p-cresoles, etilfenol, nonilfenol, p-fenilfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenol)propano, beta-naftol, beta-hidroxiantraceno, p-clorofenol, o-bromofenol, 2,6-diclorofenol, p-nitrofenol, 4-nitro-6-fenilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 3,5-dimetilfenol, p-isopropilfenol, 2-bromo-4-ciclohexilfenol, 4-t-butilfenol, 2-metil-4-bromofenol, 2-(2-hidroxipropil)fenol, 2-(4-hidroxifenol)etanol, 2-carbetoxifenol, 4-cloro-metilfenol, y sus mezclas. Se prefiere especialmente que los fenoles usados para preparar los polioles de poliéter de tipo novolaca sean no sustituidos.

10 Se pueden producir polioles de poliéter de tipo novolaca, por ejemplo, haciendo reaccionar un aducto de condensación de fenol y formaldehído con uno o más óxidos de alquileo, incluyendo óxido de etileno, óxido de propileno, y óxido de butileno. Tales polioles, algunas veces denominados polioles iniciados con novolaca, son conocidos por los expertos en la técnica, y se pueden obtener por métodos tales como los que se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. números 2.838.473; 2.938.884; 3.470.118; 3.686.101; y 4.046.721. Por regla general, los materiales que parten de la novolaca se preparan haciendo reaccionar un fenol (por ejemplo, un cresol) con de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5 moles de formaldehído por mol de fenol, en presencia de un catalizador ácido, para formar un producto de condensación polinuclear que contiene de 2,1 a 12, preferiblemente de 2,2 a 6, y más preferiblemente de 3 a 5 unidades de fenol por molécula. Se hace reaccionar luego la resina de novolaca con un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, u óxido de isobutileno, para formar un producto alcoxilado que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo. Para el objeto de la presente invención, los polioles de novolaca preferidos son los que tienen un promedio de 3 a 6 restos hidroxilo por molécula, y un peso equivalente medio de hidroxilo de aproximadamente 100 a aproximadamente 500, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 300.

25 El agente de soplado

En la composición del polirol se incluye también un agente de soplado hidrofluorocarbonado. Este agente de soplado hidrofluorocarbonado se selecciona de manera tal que cuando está combinado en la cantidad deseada con los polioles seleccionados que incluyen, pero que necesariamente no están limitados a, los polioles aquí listados anteriormente como necesarios para la presente invención, la combinación sea estable durante el almacenaje, según se definió aquí anteriormente. Los ejemplos de agentes de soplado hidrofluorocarbonados incluyen, pero no necesariamente se limitan a, HCFC-142b (1-cloro-1,1-difluoroetano), HCFC-22 (clorodifluoro-metano), HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano), HFC-365mfc (1,1,1,3,3-penta-fluorobutano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano), HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), combinaciones suyas, y similares.

35 En algunas realizaciones de la invención también se pueden incluir otros agentes de soplado en la composición poliólica, con tal que esto no afecte negativamente a la estabilidad durante el almacenaje de la composición poliólica que incluye el agente de soplado hidrofluorocarbonado. Por ejemplo, se pueden usar agentes de soplado que son hidrocarburos o compuestos hidrohalocarbonados que no contienen flúor, y en algunos ejemplos pueden servir para reducir, o reducir más, la viscosidad y por ello potenciar la capacidad de rociado. En ciertas realizaciones concretas no limitadoras, se pueden seleccionar uno o más agentes opcionales y adicionales de soplado de, por ejemplo, butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, isómeros de n- y i-pentano, isómeros del hexano, isómeros del heptano y cicloalcanos que incluyen ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, y sus combinaciones. Estos hidrocarburos y/o compuestos hidrohalocarbonados que no contienen flúor se usan, preferiblemente, en una cantidad tal que el agente de soplado total, incluyendo el compuesto hidrofluorocarbonado, es de no más de aproximadamente 15 partes, más deseablemente no más de aproximadamente 10 partes, basado en 100 partes de la composición poliólica total.

45 Un agente químico opcional de soplado que se puede seleccionar es el ácido fórmico u otro ácido carboxílico. El ácido fórmico se puede usar en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 partes por 100 partes en peso de la composición poliólica. En ciertas realizaciones no limitadoras, el ácido fórmico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 partes, y más preferiblemente de aproximadamente 1 parte, hasta aproximadamente 6 partes, y más preferiblemente hasta aproximadamente 3,5 partes en peso. Aunque el ácido fórmico es el ácido carboxílico de preferencia, se contempla también que se puedan emplear cantidades minoritarias de otros ácidos mono- y policarboxílicos alifáticos, tales como los descritos en la Patente de EE.UU. 5.143.945, y que incluye ácido isobutírico, ácido etilbutírico, ácido etilhexanoico, y sus combinaciones.

55 Además de, o en lugar de, el agente de soplado de ácido fórmico o de otro ácido carboxílico, también se puede seleccionar el agua como agente químico de soplado. El agua, en algunas realizaciones no limitadoras, está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 partes, por 100 partes en peso de la composición poliólica. Cuando se prepara una espuma de poliisocianurato, con el fin de facilitar y dar unas características de tratamiento deseables, resulta ventajoso no exceder de 2 partes de agua, preferiblemente no más de 1,5 partes de agua, y más preferiblemente no más de 0,75 partes de agua, por 100 partes de composición poliólica. En algunas realizaciones no limitadoras es deseable la omisión del agua.

60

Finalmente, los carbamatos, que liberan dióxido de carbono durante el proceso de formación de espuma, y sus aductos, se pueden usar también de forma ventajosa como agentes químicos opcionales y adicionales de soplado. Estos se discuten con mayor detalle en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. números 5.789.451 y 6.316.662, y en el documento EP 1097954.

5 Proporciones en la composición poliólica

Los cuatro componentes mínimos requeridos de la porción poliólica de la formulación de poliisocianurato, en ciertas realizaciones no limitadoras, están presentes en intervalos de proporciones específicos con el fin de mejorar su estabilidad durante el almacenaje, después de combinarse. Se prefiere un máximo de aproximadamente el 20 por ciento en peso del polioliol de poliéster alifático, pero la cantidad total de polioliol de poliéster alifático puede oscilar entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 20 por ciento en peso. Aunque el polioliol de poliéster aromático y el polioliol de poliéter de tipo novolaca pueden, cada uno de ellos, oscilar entre aproximadamente el 1 a aproximadamente el 60 por ciento en peso, en las realizaciones preferidas el polioliol de poliéter de tipo novolaca puede oscilar entre aproximadamente el 20 y aproximadamente el 50 por ciento en peso. También se pueden seleccionar combinaciones de más de uno de cada tipo de polioliol, con tal que sus porcentajes combinados cumplan los máximos establecidos. La relación de tantos por ciento en peso del polioliol, o polioliol, de poliéster aromático respecto a polioliol, o polioliol, de poliéster alifático es, preferiblemente, de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 20:80, más preferiblemente de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 30:70, y muy preferiblemente de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 40:60. El agente de soplado hidrofurocarbonado está deseablemente presente en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 partes, basado en 100 partes de composición poliólica, y más deseablemente en una cantidad de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 partes, sobre la misma base.

Como ya se indicó anteriormente en la presente memoria descriptiva, el término "estable durante el almacenaje" se refiere a un material que, en una inspección visual sin aumentos, no exhibe separación de fases durante un periodo de al menos 60 días bajo condiciones ambientales. Según se usa en la presente memoria descriptiva, el término "sin aumentos" excluye el aumento por medio de microscopio u otros aumentos visuales que ofrezcan una agudeza significativamente mayor que la obtenida mediante el ojo humano natural, con o sin dispositivos convencionales de corrección óptica, tales como gafas y lentes de contacto. Por eso, en la presente invención, una composición poliólica estable durante el almacenaje es una que incluya al menos los cuatro componentes requeridos (polioliol de poliéster alifático, polioliol de poliéster aromático, polioliol de poliéter iniciado con novolaca, y agente de soplado hidrofurocarbonado) y que no exhiba separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos 60 días. La "separación de fases", como término que se usa en la presente memoria descriptiva, puede ser exhibida como la separación real en capas, o simplemente como un aspecto turbio o borroso de la composición, bajo condiciones ambientales. Se comprenderá que las proporciones de los componentes, así como la selección de los componentes, afectarán a la estabilidad global durante el almacenaje de la composición, como un todo. Según se usa en la presente memoria descriptiva, el término "composición poliólica" se usa para referirse a la combinación de los materiales poliólicos de partida, ambos requeridos y, en algunos casos, materiales poliólicos de partida adicionales y opcionales, así como el agente de soplado hidrofurocarbonado y cualquier agente adicional de soplado.

El componente de isocianato

Para preparar una espuma de poliisocianurato, es necesario hacer reaccionar la composición poliólica con un componente de poliisocianato bajo las condiciones apropiadas para formar espuma. Al componente de poliisocianato se le denomina en Estados Unidos el "componente A" (en Europa, el "componente B"). La selección del componente A se puede hacer a partir de una diversidad de poliisocianatos, que incluyen, pero que no se limitan a, los que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se pueden emplear poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, prepolímeros basados en isocianato, y sus mezclas. Estos pueden incluir además isocianatos alifáticos y cicloalifáticos y, en particular aromáticos, más particularmente isocianatos aromáticos multifuncionales. También son particularmente preferidos los poli(fenilmetano-isocianatos) (PMDI) y tolueno-diisocianatos. También son útiles en la presente memoria descriptiva los compuestos de isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, tales como 1,6-hexametilendiisocianato; 1-isocianato-3,5,5-trimetil-1,3-isocianatometilciclohexano; 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno-diisocianato y sus correspondientes mezclas isoméricas; y 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrohexilmetanodiisocianato y sus correspondientes mezclas isoméricas. También es útil en la presente invención el 1,3-tetrametilenxileno-diisocianato.

También se usan de forma ventajosa como componente A los denominados isocianatos multifuncionales modificados, o sea, productos que se obtienen a través de reacciones químicas de los anteriores diisocianatos y/o poliisocianatos. Son ejemplos los poliisocianatos que contienen ésteres, ureas, biurets, alofanatos y, preferiblemente carbodiimidias y/o uretonomina, y diisocianatos o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. También se pueden usar poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretonomina y/o anillos isocianurato que tienen contenidos de grupos isocianato (NCO) del 20 al 40 por ciento en peso, más preferiblemente del 20 al 35 por ciento en peso. Estos incluyen, por ejemplo, poliisocianatos basados en 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-

difenilmetano-diisocianato y las correspondientes mezclas isoméricas, 2,4- y/o 2,6-toluenodiisocianato y las correspondientes mezclas isoméricas; mezclas de difenilmetano-diisocianatos y PMDI y/o difenilmetano-diisocianatos.

Los prepolímeros adecuados para usar como el componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención son prepolímeros que tienen contenidos de NCO del 2 al 40 por ciento en peso, más preferiblemente del 4 al 30 por ciento en peso. Estos prepolímeros se preparan mediante la reacción de los di- y/o poli-isocianatos con materiales que incluyen dioles y trioles de peso molecular inferior, pero también se pueden preparar con compuestos multivalentes con hidrógenos activos, tales como di- y tri-aminas y di- y tri-tioles. Los ejemplos individuales incluyen poliisocianatos aromáticos que contienen grupos uretano, preferiblemente que tengan contenidos de NCO del 5 al 40 por ciento en peso, más preferiblemente del 20 al 35 por ciento en peso, obtenidos mediante reacción de diisocianatos y/o poliisocianatos con, por ejemplo, polioles tales como dioles, trioles, oxialquilenglicoles, dioxialquilenglicoles, o polioxialquilenglicoles de peso molecular inferior, que tengan pesos moleculares de hasta aproximadamente 800. Estos polioles se pueden emplear individualmente o en mezclas como di- y/o polioxialquilenglicoles. Por ejemplo, se pueden usar dietilenglicoles, dipropilenglicoles, polioxietilenglicoles, etilenglicoles, propilenglicoles, butilenglicoles, polioxipropilenglicoles y polioxipropilen-polioxietilenglicoles. Se pueden usar también polioles de poliéster, sí como alquil-dioles tales como el butanodiol. Otros dioles también útiles incluyen el bishidroxietil- o bishidroxipropil-bisfenol A, ciclohexano-dimetanol, y bishidroxietil-hidroquinona.

Como componentes útiles de poliisocianato de las formulaciones de prepolímeros que se pueden emplear en la presente invención están: (i) poliisocianatos que tienen un contenido de NCO del 8 al 40 por ciento en peso que contienen grupos carbodiimida y/o grupos uretano, de 4,4'-difenilmetano-diisocianato o una mezcla de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano-diisocianato; (ii) prepolímeros que contienen grupos NCO, que tienen un contenido de NCO del 2 al 35 por ciento en peso, basado en el peso del prepolímero, preparado mediante la reacción de polioles que tienen una funcionalidad de, preferiblemente, 1,75 a 4, y un peso molecular de 800 a 15.000 con 4,4'-difenilmetano-diisocianato, una mezcla de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano-diisocianato, o una mezcla de (i) y (ii); y (iii) 2,4' y 2,6-tolueno-diisocianato y sus correspondientes mezclas isoméricas.

El PMDI en cualquiera de sus formas es el poliisocianato más preferido para usar en la presente invención. Cuando se usa, tiene preferiblemente un peso equivalente entre 125 y 300, más preferiblemente de 130 a 175, y una funcionalidad media superior a aproximadamente 1,5. Se prefiere más una funcionalidad media de 1,75 a 3,5. La viscosidad del componente de poliisocianato es, preferiblemente, de 0,025 a aproximadamente 5 Pa·s (25 a 5.000 centipoise (cP)), pero se prefieren valores de 0,1 a 1 Pa·s (100 a 1.000 cP) para facilitar el tratamiento. Se prefieren viscosidades similares cuando se seleccionan componentes de poliisocianato alternativos. De todas formas, preferiblemente, el componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención se selecciona del grupo consistente en MDI, PMDI, un prepolímero de MDI, un prepolímero de PMDI, un MDI modificado, y sus mezclas.

En proporciones, es deseable que la relación del componente A respecto al componente B (composición de poliisocianato respecto al polioli) oscile entre aproximadamente 2,5 a aproximadamente 4; en algunas realizaciones no limitadoras, el índice de isocianato es, deseablemente, de aproximadamente 2,8 a aproximadamente 3,5.

Componentes opcionales de la formulación

En la invención se pueden incluir también otros polioles, además de los tres indicados como necesarios para la invención, y, si se incluyen, se considera que van a ser parte del componente B de la formulación. Aunque estos materiales adicionales se incluyen por lo general como parte del componente B durante el procedimiento de formulación, aquí son tratados por separado porque se considera que van a ser opcionales. Pueden incluir uno o más polioles de poliéter o de poliéster distintos a la clase empleada, por lo general, en los procedimientos para hacer espumas de poliuretano y/o de poliisocianurato. También pueden estar presentes otros compuestos que tengan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con el isocianato, por ejemplo polioles de politioéter, amidas de poliéster y poliacetales que contienen grupos hidroxilo, policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, poliéteres de polioxialquilenos terminados en amina y, preferiblemente, polioles de poliéster, polioles de polioxialquilenos-poliéter, y polioles de injerto en dispersión. También se pueden emplear mezclas de dos o más de los materiales anteriormente mencionados.

Además del componente A y el componente B, como los descritos aquí anteriormente, la formulación de la presente invención puede incluir más aditivos o modificadores tales como los que son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden emplear agentes tensioactivos, catalizadores, retardadores de la llama, y/o cargas. Son ejemplos de ellos, en particular, uno o más catalizadores de trimerización. El catalizador de trimerización empleado puede ser cualquiera de los conocidos por los expertos en la técnica que catalizarán la trimerización de un compuesto orgánico de isocianato para formar un resto isocianurato. Para conocer los típicos catalizadores de trimerización del isocianato véase, *The Journal of Cellular Plastics*, noviembre/diciembre de 1975, página 329; y las Patentes de EE.UU. números 3.745.133; 3.896.052; 3.899.684 y 4.101.465. Los típicos catalizadores de trimerización incluyen las sales de glicina, catalizadores de trimerización de amina terciaria, sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos, y mezclas de estas clases de catalizadores. Las especies preferidas dentro de estas clases son N-2-hidroxi-5-nonilfenil-metil-N-metilglicinato de sodio, N,N-dimetilciclohexil-amina, y sus mezclas. También

están incluidos en los componentes catalizadores preferidos, los epóxidos descritos en la Patente de EE.UU. 3.745.133.

Otra categoría de catalizadores que se puede incluir es el catalizador de amina, que incluye cualquier compuesto orgánico que contenga al menos un átomo de nitrógeno terciario y sea capaz de catalizar la reacción hidroxilo/isocianato entre el componente A y el componente B. Las típicas clases de aminas incluyen las N-morfolinas, N-alquil-alcanolaminas, N,N-dialquilciclohexilaminas, y alquilaminas donde los grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, butilo y sus formas isómeras, y aminas heterocíclicas. Típicas, pero que no se limitan a ellas, son la trietilendiamina, tetrametiletilendiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, tretilamina, tripropilamina, tributilamina, triamilamina, piridina, quinolina, dimetilpiperazina, piperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etil-morfolina, 2-metiltriethylendiamina, 2,4,6-tri(dimetilamino-metil)fenol, N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)sim-hexahidrotiazina, y sus mezclas. Un grupo preferido de aminas terciarias a partir de las cuales se puede hacer la selección comprende bis(2-dimetilamino-etil)éter, dimetilciclohexilamina, N,N-dimetil-etanolamina, trietilendiamina, tretilamina, 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, N,N',N''-etilmorfolina, y sus mezclas.

También se pueden usar, en la presente invención, catalizadores no amínicos. De estos catalizadores, son típicos, compuestos organometálicos de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, circonio, y sus combinaciones. Se incluyen sólo a efectos ilustrativos el nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, naftenato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, sus combinaciones, y similares. Una clase preferida incluye las sales estannosas de ácidos carboxílicos, tales como acetato estannoso, octoato estannoso, 2-etilhexoato estannoso, 1-metilimidazol, y laurato estannoso, así como las sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos, tales como diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, dimaleato de dibutil-estaño, diacetato de dioctil-estaño, sus combinaciones, y similares.

Se pueden incluir catalizadores tales como NIAX* A-1, POLYCAT* 9 y/o POLYCAT* 77, en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 partes, en total, de componente B. (NIAX* A-1 se puede conseguir de General Electric, POLYCAT*9 y POLYCAT* 77 se pueden conseguir de Air products). Se pueden incluir catalizadores adicionales, tales como TOYOCAT* DM 70 u otros catalizadores gelificantes, en cantidades que oscilan entre 0 y aproximadamente 2 partes. (TOYOCAT* DM 70 se puede conseguir de Tosoh Corporation).

Otros aditivos útiles con la presente invención son uno o más retardadores de la llama bromados, o no bromados tales como el fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de (1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, alúmina trihidratada, poli(cloruro de vinilo), y sus combinaciones. También se pueden incorporar en las formulaciones agentes dispersantes, estabilizantes de las celdas, y agentes tensioactivos. Se pueden añadir agentes tensioactivos, que incluyen agentes tensioactivos orgánicos y agentes tensioactivos basados en silicio, para servir como estabilizantes de las celdas. Algunos materiales representativos se venden bajo las designaciones SF-1109, L-520, L-521 y DC-193, que son, por lo general, copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxilquileno, tal como los descritos en las Patentes de EE.UU. números 2.834.748; 2.917.480; y 2.846.458. También se incluyen agentes tensioactivos orgánicos que contienen copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxibutileno, como se describe en la Patente de EE.UU. 5.600.019, cuya descripción se incorpora en la presente memoria descriptiva como referencia, en su totalidad. Es particularmente deseable emplear una cantidad minoritaria de un agente tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción de formación de espuma hasta que cure. Otros agentes tensioactivos incluyen éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga, sales de amina terciaria o de alcanolamina de ésteres alílicos de sulfato ácido de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos, ácidos alquil-arilsulfónicos, y sus combinaciones. Tales agentes tensioactivos se emplean en cantidades suficientes para estabilizar la reacción de formación de espuma frente a la destrucción y la formación de grandes celdas desiguales. Por lo general, para este fin, son suficientes desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3 partes del agente tensioactivo por 100 partes en peso de la composición poliólica. Los agentes tensioactivos tales como el DABCO* DC-5598, se pueden incluir en cualquier cantidad que oscile entre 0 y aproximadamente 6 partes. (DABCO* DC-5598 se puede conseguir de Air Products). Se pueden añadir otros aditivos tales como negro de carbono y colorantes. Finalmente, se pueden incluir cargas y pigmentos tales como sulfato de bario, carbonato de calcio, grafito, negro de carbono, dióxido de titanio, óxido de hierro, microesferas, alúmina trihidratada, wollastonita, fibras de vidrio preparadas (goteadas o continuas), y fibras de poliéster y otras fibras poliméricas.

Preparación de la espuma

El polímero de isocianurato preparado según el procedimiento de esta invención es un polímero alveolar rígido, de celdas cerradas. Semejante polímero se prepara, por lo general, mezclando íntimamente los componentes de la reacción, es decir un componente poliólico (que consiste esencialmente en, o que comprende, la composición de polioliol/agente de soplado definida aquí anteriormente), junto con un componente isocianato, es decir dos corrientes; o un componente poliólico por separado (que consiste esencialmente en, o que comprende, la composición poliólica definida aquí anteriormente), el componente agente de soplado, y el componente isocianato, es decir tres corrientes, mezclándose el componente poliólico y el componente agente de soplado justo antes de que entren en contacto con el componente isocianato, a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada, durante un corto

periodo. Esta mezcla se puede llevar a cabo bien en un aparato de rociado, en un cabezal mezclador con o sin mezclador estático para combinar el componente poliólico y el agente de soplado, o en un recipiente, y luego rociarlo o, si no, depositar la mezcla de reacción sobre un sustrato. Este sustrato puede ser, por ejemplo, una lámina de revestimiento, flexible o rígida, hecha de una hoja delgada u otro material que se está transportando a lo largo de una línea de producción.

En realizaciones alternativas la mezcla de reacción se puede verter en un molde abierto o distribuirse a través de un equipo de deposición en un molde abierto, o simplemente depositado en el lugar al que está destinado, es decir una aplicación de vertido in situ, como por ejemplo entre las paredes interiores y exteriores de una estructura. En el caso de deposición sobre una lámina de revestimiento, se puede aplicar una segunda lámina sobre la parte superior de la mezcla depositada. En otras realizaciones, se puede inyectar la mezcla en un molde cerrado, con o sin ayuda de vacío, para rellenar la cavidad. Si se emplea un molde, lo más habitual es calentarlo.

En general, tales aplicaciones se pueden llevar a cabo usando las técnicas conocidas de prepolímeros o semi-prepolímeros individuales, usados junto con métodos convencionales de mezcla. La mezcla, al reaccionar, toma la forma del molde o se adhiere al sustrato para producir un polímero de poliisocianurato de una estructura más o menos predefinida, que se deja que cure luego in situ o en el molde, parcialmente o completamente. Las condiciones adecuadas para promover el curado del polímero incluye una temperatura, por lo general, de 20°C a 150°C, preferiblemente de 35°C a 75°C, y más preferiblemente de 45°C a 55°C. Estas temperaturas permitirán normalmente que el polímero suficientemente curado sea retirado del molde, en los casos en que se use, habitualmente de 1 a 10 minutos, y más habitualmente de 1 a 15 minutos después de mezclar los reactivos. Las condiciones óptimas de curado dependerán de los componentes concretos, que incluyen catalizadores y cantidades usadas para preparar el polímero y también el tamaño y la forma del artículo fabricado.

El resultado puede ser una espuma rígida en forma de bloque, una estructura moldeada, una cavidad rellena, que incluye pero que no se limita a, una tubería o una pared aislada o una estructura en forma de casco, un espuma rociada, una espuma alveolar, o un producto laminado fabricado de manera continua o discontinua, que incluye, pero que no se limita a, un producto laminado formado con otros materiales, tales como tableros, tableros enlucidos, plásticos, papel o metal. De forma provechosa, las espumas de poliisocianurato preparadas en la presente invención pueden presentar una cohesión y adherencia mejorada y una reducida incidencia de espacios vacíos cuando se aplica directamente a un sustrato metálico, tal como un respaldo en forma de hoja metálica delgada como las que se usan en estructuras de aislamiento.

La descripción anterior de la presente memoria descriptiva pretende ser general, y no pretende incluir todas las realizaciones de la invención. De manera similar, los ejemplos que se exponen de aquí en adelante se facilitan para que sean únicamente ilustrativos y no se pretende que definan o limiten en modo alguno la invención. Los expertos en la técnica serán completamente conscientes de que serán evidentes otras realizaciones, dentro del alcance de las reivindicaciones, considerando la memoria descriptiva y/o la puesta en práctica de la invención según se describe aquí. Otras realizaciones pueden incluir selecciones de componentes específicos y sus proporciones; las condiciones de mezcla y reacción, recipientes, aparatos de despliegue, y protocolos; comportamiento y selectividad; identificación de productos y subproductos; tratamiento y uso posterior de ellos; y similares; y los expertos en la técnica reconocerán que se pueden hacer variaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Los materiales usados en los ejemplos son como sigue:

TERATE* 2541V es un polioliol de poliéster aromático, que se puede conseguir de Invista.

VORALAST* GF422 es un polioliol de poliéster alifático preparado a partir de la reacción de ácido adípico, etilenglicol y dietilenglicol, que tiene un índice de hidroxilo de 56, que se puede conseguir de The Dow Chemical Company.

IP* 585 es Polyol IP 585, un polioliol de oxipropileno-oxietileno iniciado con resina aromática, con un índice de hidroxilo de 195 y una funcionalidad media de 3,3, que se puede conseguir de The Dow Chemical Company.

TERCAROL* 5902 es un polioliol de oxipropileno-oxietileno iniciado con TDA, que se puede conseguir de The Dow Chemical Company.

T CPP es fosfato de tris(cloroisopropilo).

DEEP es etilfosfonato de dietilo.

CURITHANE* 206 es un catalizador que se puede conseguir de The Dow Chemical Company.

DMCHA es dimetilciclohexilamina.

DC* 5598 es DABCO DC 5598, un agente tensioactivo que se puede conseguir de Air Products.

ES 2 402 259 T3

Ácido fórmico es un producto con un 98 por ciento de pureza que sirve como un agente químico de soplado.

HFC-245fa es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, un agente de soplado hidrofluorocarbonado.

Ejemplos 1 y 2

- 5 Se preparan dos mezclas de componente B y se evalúan sus estabildades. Sus componentes y comportamiento se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2
TERATE* 2541V	26	21
VORALAST* GF422	11	16
IP* 585	26,75	26,75
TERCAROL* 5902	--	--
TCP	12,8	12,8
DEEP	5	5
CURITHANE* 206	2,2	2,2
DMCHA	0,05	0,05
DC* 5598	3	3
Agua	1,3	1,3
Ácido fórmico	1,9	1,9
HFC-245fa	10	10
Total	100	100
Aspecto de la mezcla	Clara	Clara
Separación de fases	Ninguna, estable 60 días	Ninguna, estable 60 días

Ejemplos comparativos 1 – 4

- 10 Se preparan cuatro mezclas adicionales de componente B, con el fin de compararlas con los Ejemplos 1 y 2. Los componentes de estas mezclas y la evaluación de sus estabildades se muestran en la Tabla 2. Los procedimientos de mezcla son idénticos a los de los Ejemplos 1 y 2.

Tabla 2

Componente	Ej. comparativo 1	Ej. comparativo 2	Ej. comparativo 3	Ej. comparativo 4
TERATE* 2541V	--	--	5	11
VORALAST* GF422	37	37	32	26
IP* 585	26,75	--	26,75	26,75
TERCAROL* 5902	--	26,75	--	--
TCP	12,8	12,8	12,8	12,8
DEEP	5	5	5	5
CURITHANE* 206	2,2	2,2	2,2	2,2

ES 2 402 259 T3

DMCHA	0,05	0,05	0,05	0,05
DC* 5598	3	3	3	3
Agua	1,3	1,3	1,3	1,3
Ácido fórmico	0,05	0,05	0,05	0,05
HFC-245fa	10	10	10	10
Total	98,15	98,15	98,15	98,15
Aspecto de la mezcla	Turbio	Turbio	Turbio	Turbio
Separación de fases	Si, después de 1 semana	Si, después de 1 semana	Si, después de 1 semana	Si, después de 1 semana

Ejemplo 3 y Ejemplos comparativos 5 – 7

5 Se prepara una serie de paneles de espuma de poliisocianurato sobre sustratos de acero situados en un molde cerrado, usando los componentes y las proporciones mostradas en la Tabla 3, y por lo demás usando idénticos métodos de preparación y procedimientos. Un panel es un ejemplo de la invención (Ejemplo 3) y tres son comparativos (Ejemplos comparativos 5 – 7). Se evalúan luego en moldes Brett y en moldes Jumbo. Se mide la liberación de calor mediante calorimetría usando un calorímetro de cono, según el procedimiento ISO 5660, y la resistencia, por adherencia, a la tracción, según EN 14509. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

COMPONENTES y FORMULACIÓN	Ejemplo 3	Ej. comparativo 5	Ej. comparativo 6	Ej. comparativo 7
IP* 585	26,75	16,9	27	27
TERATE* 4026	--	27,75	--	--
TERATE* 7541	26,1	--	--	--
TERATE* 7541L	--	--	31,4	31,4
VORALAST* GF422	11	--	--	--
CP* 1421	--	--	8	8
T CPP	12,8	29,5	10,6	10,6
DEEP	5	5	5	5
DMCHA	0,05	--	--	--
CURITHANE* 206	2	1,75	2	2,2
DC* 5598	3	3	3	3
Agua	1,3	--	--	2,3
Ácido fórmico	2	3,1	3	0,5
HFC-245fa	10	10	10	10
Total	100	100	100	100
ISO (Voramate M220)/Poliol	185/100	144/100	151/100	198/100
Índice	2,9	3,25	3,05	2,84
Reactividad, tiempo crema/tiempo gel (s)	8/102	5/88	4/76	10/90

ES 2 402 259 T3

COMPONENTES y FORMULACIÓN	Ejemplo 3	Ej. comparativo 5	Ej. comparativo 6	Ej. comparativo 7
Densidad con desarrollo libre (kg/m ³)	34,8	34,6	33,45	34,2
MOLDE BRETT				
Densidad de carga mínima (kg/m ³)	49,2	45,3	47,2	50,4
Índice de fluidez	1,41	1,309	1,41	1,475
Distribución de la densidad media (sobrecompactado de la espuma: 10%)	0,479	0,87	0,443	0,4
Resistencia a la compresión (kPa)	288	202	299	303
Conductividad térmica a 10°C (mW/m·°K)	21,6	No detectada	21,51	21,57
MOLDE JUMBO (40 x 70 x 10 cm) a 50°C				
Densidad pieza moldeada (g/L)	54,9	47,8	51,9	55,8
UNI 8069				
Estabilidad dimensional a -25°C, 48 h, variación lineal (%):				
Longitud	0	-0,03	-0,02	-0,01
Anchura	0	-0,13	-0,03	-0,06
Espesor	0,11	-0,17	0	-0,04
Estabilidad dimensional a +80°C, 48 h, variación lineal (%):				
Longitud	-0,44	-0,85	-0,51	-0,4
Anchura	-0,48	-0,84	-0,52	-0,37
Espesor	0	-0,41	-0,27	-0,22
CALORÍMETRO				
(Calor total liberado, tasa de liberación de calor, humo)				
ISO 5660				
Tasa de liberación de calor, máx (kW/m ²)	74	81	96	95
Calor total liberado (en 500 s) (kW)	5429	9000	13783	12904
Humo total/pico de humo (transmitancia)	18/681	18501/41	18332/39	18434/40

Tabla 3 (continuación)

COMPONENTES y FORMULACIÓN	Ejemplo 3	Ej. comparativo 5	Ej. comparativo 6	Ej. comparativo 7
CONTENIDO DE TRÍMEROS				
Medido en el núcleo central de la espuma, % relativo	49	62	57	52
RESISTENCIA, POR ADHERENCIA, A LA TRACCIÓN* (EN 14509)				
Muestra cortada a partir de un panel de (2 x 1 x 0,1) m kPa	145	88,4	103,1	70,5

*Los datos registrados de resistencia, por adherencia, a la tracción están calculados como un valor medio. Los referentes a un mecanismo de fallo de cohesión son más altos en el caso del Ejemplo 3 que en los ejemplos comparativos.

- 5 En general, el Ejemplo 3 muestra mejores propiedades en la calorimetría de cono, con un reducido pico de liberación de calor y una reducida liberación de calor total. También se pueden ver en el Ejemplo 3 propiedades mejoradas de resistencia, por adherencia, a la tracción.

REIVINDICACIONES

1. Una composición poliólica estable durante el almacenaje, que comprende:
 - (a) de 1 a 20 por ciento en peso de un poliol de poliéster alifático que tiene un índice de hidroxilo inferior a 100, en la que el poliol de poliéster alifático se prepara mediante la reacción de al menos un ácido policarboxílico con un compuesto polihidroxilado;
 - (b) de 1 a 60 por ciento en peso de un poliol de poliéster aromático;
 - (c) de 1 a 60 por ciento en peso de un poliol de poliéter de tipo novolaca; y
 - (d) de 1 a 20 por ciento en peso de un agente de soplado hidrofluorocarbonado;
- en la que la composición poliólica no exhibe separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos 60 días bajo condiciones ambientales.
2. La composición poliólica de la reivindicación 1, en la que el ácido policarboxílico se selecciona del grupo consistente en ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido hexanodioico, ácido hexahidroftálico, ácido 1,3- y 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, y sus combinaciones.
3. La composición poliólica de la reivindicación 1, en la que el compuesto polihidroxilado se prepara a partir del grupo consistente en alquileno inferior y alcoxiálquileno inferior, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.
4. La composición poliólica de la reivindicación 1, en la que el compuesto polihidroxilado se selecciona del grupo consistente en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, y 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol, etanodiol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapropilenglicol, tetrametilenglicol, y sus combinaciones.
5. La composición poliólica de la reivindicación 1, en la que el poliol de poliéster alifático se prepara mediante la reacción de un ácido graso dímero, o su éster de ácido graso; un ácido policarboxílico no dímero; y un compuesto polihidroxilado.
6. La composición poliólica de la reivindicación 5, en la que el ácido graso dímero es un producto de dimerización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico, y ácido elaídico o una mezcla de aceites y de grasas naturales obtenidos por hidrólisis del aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de algodón y taloil.
7. La composición poliólica de la reivindicación 1, en la que el ácido policarboxílico es ácido adípico, y el compuesto polihidroxilado es etilenglicol o dietilenglicol.
8. La composición poliólica de la reivindicación 1, en la que el poliol de poliéster alifático se selecciona del grupo consistente en polioles de poliéster alifático heterocíclico y cicloalifático, y polioles de poliéster alifático de lactonas.
9. La composición poliólica de la reivindicación 8, en la que los polioles de poliéster alifático de lactonas se seleccionan del grupo consistente en épsilon-caprolactonas, ácidos hidroxicarboxílicos, y sus combinaciones.
10. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliol de poliéster aromático se selecciona del grupo consistente en polioles de poliéster aromático que tienen al menos aproximadamente un contenido aromático del 50 por ciento en peso.
11. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliol de poliéter de tipo novolaca se prepara a partir de un fenol seleccionado del grupos consistente en o-, m-, y p-cresoles, etilfenol, nonilfenol, p-fenilfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenol)propano, beta-naftol, beta-hidroxiantraceno, p-clorofenol, o-bromofenol, 2,6-diclorofenol, p-nitrofenol, 4-nitro-6-fenilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 3,5-dimetilfenol, p-isopropilfenol, 2-bromo-4-ciclohexilfenol, 4-t-butilfenol, 2-metil-4-bromofenol, 2-(2-hidroxipropil)fenol, 2-(4-hidroxifenol)etanol, 2-carbetoxifenol, 4-cloro-metilfenol, y sus mezclas.
12. La composición poliólica de la reivindicación 1, en la que el poliol de poliéster alifático está presente en una cantidad del 1 al 20 por ciento en peso; el poliol de poliéster aromático está presente en una cantidad del 1 al 50 por ciento en peso; y el poliol de poliéter de tipo novolaca está presente en una cantidad del 20 al 50 por ciento en peso; basado en la composición poliólica.

13. La composición poliólica de la reivindicación 1, que comprende además un agente de soplado hidrocarbonado o hidrofluorcarbonado.
14. Una formulación para preparar una espuma de poliisocianurato que comprende un poliisocianato, y la composición poliólica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 5 15. Un método para preparar una espuma de poliisocianurato que comprende poner en contacto bajo condiciones de formación de espuma
- un poliisocianato; y
- una composición poliólica que comprende
- 10 (a) de aproximadamente 1 a 20 por ciento en peso de un polioliol de poliéster alifático que tiene un índice de hidroxilo inferior a 100, en la que el polioliol de poliéster alifático se prepara mediante la reacción de al menos un ácido policarboxílico con un compuesto polihidroxilado;
- (b) de 1 a 60 por ciento en peso de un polioliol de poliéster aromático;
- (c) de 1 a 60 por ciento en peso de un polioliol de poliéter de tipo novolaca; siendo la composición poliólica de una manera tal que no exhiba separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos 60 días bajo condiciones ambientales; y
- 15 (d) de 1 a 20 por ciento en peso de un agente de soplado hidrofluorcarbonado;
- siendo la composición poliólica de manera tal que no exhibe separación de fases, según se determina mediante inspección visual sin aumentos, durante un periodo de al menos 60 días bajo condiciones ambientales;
- 20 con un índice d isocianato que oscila entre 2,5 y 4; para formar una espuma rígida de poliisocianurato.