(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 432 368**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/54 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2005** **E 05771275 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013** **EP 1769013**

(54) Título: **Sistema de espuma de poliuretano en aerosol expandida con agua**

(30) Prioridad:

14.07.2004 US 890672

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2013

(73) Titular/es:

BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 Bayer Road
Pittsburgh, PA 15205-9741, US

(72) Inventor/es:

SPARKS, THOMAS A.;
ANDERSON, RAY J. y
HARKINS, PHILIP D.

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 432 368 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

Sistema de espuma de poliuretano en aerosol expandida con agua

La presente invención se refiere a composiciones y procedimientos de preparación de espumas de poliuretano. En un aspecto, la invención se refiere a composiciones y procedimientos de preparación de espumas de poliuretano en aerosol expandidas con agua.

Los propietarios de edificios han usado espuma de poliuretano en aerosol como un producto para impermeabilización, aislamiento y sellado durante muchos años. Sin embargo, las preocupaciones medioambientales han impedido el uso continuado de formulaciones de espuma de poliuretano en aerosol convencionales. En particular, los agentes espumantes usados en las formulaciones convencionales para formar espumas de poliuretano en aerosol han sido objeto de una mayor regulación y, en muchos casos, de prohibición directa.

El Protocolo de Montreal de 1987 estableció etapas progresivas de cambio destinadas a proteger la capa superior de ozono de la tierra mediante la reducción de la cantidad de cloro en la atmósfera. Una parte significativa del cloro se atribuye a agentes espumantes clorados que se usan en las espumas de poliuretano. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) aprueba periódicamente nuevos agentes espumantes que contienen menores cantidades de cloro y suspende (prohíbe) agentes espumantes aprobados previamente.

Como parte de este protocolo, el 1 de Enero de 1993, la industria del poliuretano recibió instrucciones de cambiar de un agente espumante CFC-11 convencional a un agente espumante HCFC-141b. El cambio de CFC-11 a HCFC-141b no fue excesivamente difícil para la industria del poliuretano, ya que había varios fabricantes comerciales de HCFC-141b y su coste era sólo ligeramente mayor que el del CFC-11.

En la actualidad, se está pidiendo a la industria del poliuretano cambiar de HCFC-141b. Ahora, los agentes espumantes aconsejados son HFC-245fa, hidrocarburos (pentanos) y otros. Esta transición es un desafío mucho mayor, en parte debido a que el HFC-245fa hierve a aproximadamente 15,6ºC (60ºF) en comparación con el punto de ebullición del HCFC-141b de aproximadamente 31,7ºC (89ºF). Debido a que el punto de ebullición de 15,6ºC (60ºF) está por debajo de la mayor parte de las condiciones ambiente, el HFC-245fa crea problemas de presión para los materiales enviados en los contenedores de plástico o de acero (tambores y bidones) que se han usado normalmente en el pasado con los sistemas CFC-11 y HCFC-141b. La mayoría de los formuladores de sistemas de poliuretano en aerosol han intentado usar HFC-245fa y agua como agentes co-espumantes para no tener que usar cilindros a presión para almacenar y enviar el producto.

Además de los problemas de presión, el coste del HFC-245fa es más de cuatro veces superior al coste del HCFC-141b en los Estados Unidos. Sólo hay un proveedor de HFC-245fa y solo hay un proveedor del proveedor de ese fabricante de material de base con el que se fabrica el HFC-245fa. El coste adicional representa un requisito de flujo de efectivo mucho mayor para la mayoría de los formuladores de empresas pequeñas para comprar las cantidades necesarias del HFC-245fa. Para la industria de impermeabilización de cubiertas con espuma de poliuretano en aerosol, el coste adicional afecta negativamente a la competitividad de la espuma de poliuretano en aerosol frente a otros productos de impermeabilización de cubiertas con respecto al coste.

El uso de hidrocarburos representa un reto todavía mayor. Estos compuestos son altamente inflamables y tienen propiedades explosivas específicas. Esto no quiere decir que no pueden usarse hidrocarburos para producir sistemas de espuma de poliuretano y poliisocianurato en aerosol y para verter, pero el contratista o fabricante del OEM debe incurrir en gastos considerables en equipo y formación para ser capaz de usar estos compuestos. En la industria de espumas en aerosol, la mayoría de los proveedores y contratistas de sistemas han optado por no trabajar con estos materiales debido a su naturaleza peligrosa y su potencial responsabilidad frente a terceros.

El uso del agua en las composiciones formadoras de espuma de poliuretano no es nuevo. De hecho, casi todas las formulaciones de espuma de poliuretano tienen cierto contenido de agua, añadido a propósito o como un componente traza de menor importancia, en los materiales de partida usados. El agua se convierte en un agente espumante mediante su reacción con el isocianato en el sistema de espuma. Esta reacción produce dióxido de carbono como un producto secundario. El dióxido de carbono es un gas y se expande debido al calor de la reacción del sistema de espuma. El agente espumante es necesario para crear la naturaleza celular de la estructura de las espumas y para ayudar a controlar la densidad aplicada de la espuma.

Tradicionalmente, los sistemas de espuma de poliuretano para verter y en aerosol han minimizado el uso de agua como agente espumante, debido a los suministros adecuados de agentes espumantes CFC o HCFC disponibles a un coste razonable. El alto coste del HFC-245fa y las limitaciones técnicas asociadas con el HFC-245fa y otros agentes espumantes potenciales han potenciado más esfuerzos dirigidos al uso de agua. Sin embargo, el uso de agua en lugar de agentes espumantes HCFC o HFC no es sencillo.

El agua es un agente espumante reactivo en los sistemas de espuma de poliuretano, mientras que los compuestos

CFC, HCFC y HFC no son reactivos. Debido a que el agua consume una gran cantidad de isocianato (aproximadamente 4,08 kg (9 libras) de agua reaccionarán con 60,8 kg (134 libras) de isocianato), un sistema está limitado por la cantidad de agua que puede usarse. En los sistemas de espuma de poliuretano, el isocianato reacciona con los componentes poliol para formar la estructura polimérica. El isocianato reacciona con el agua para generar la matriz de espuma. El isocianato y los componentes que reaccionan con el isocianato deben estar equilibrados química y estequiométricamente, para asegurar una reacción completa de los componentes. En la práctica, los sistemas de poliuretano se formulan con un pequeño exceso de isocianato para asegurar la reacción completa. Este parámetro se conoce como índice de isocianato o simplemente "índice de NCO". Normalmente, las espumas de poliuretano se diseñan en un intervalo de índice de NCO de 1,5 - 1,20. El índice de NCO es fijo y diseñado en el sistema de líquido cuando es producido. No es fácilmente controlable en la aplicación de uso final. La cantidad de isocianato en las formulaciones de espuma de poliuretano en aerosol está limitada normalmente durante el uso por un equipo de aplicación estándar de la industria que es una relación 1:1 (A: B) en volumen.

Un intento de proporcionar una composición formadora de espuma de poliuretano expandida con agua se encuentra en la publicación de solicitud de patente US Nº 2002/0040122A1 de Mirasol, et al., ahora abandonada. Mirasol afirmó que el uso de polioles de Mannich convencionales en los sistemas expandidos con agua podría causar un fallo del equipo y otras dificultades de procesamiento. Mirasol afirmó también que las espumas preparadas usando polioles de Mannich convencionales y agua como un agente espumante pueden tener una estructura de celda gruesa, una superficie de la piel áspera, una mala estabilidad dimensional, una mala resistencia a la llama, y una pobre adhesión a sustrato. Además, Mirasol afirmó que la combinación de agua y polioles de Mannich podría crear formulaciones que tienen una viscosidad demasiado alta y podría causar problemas en algunos tipos de equipos de formación de espuma. En parte, Mirasol reconoció que una desventaja del agua como agente espumante en las formulaciones de poliol es que el agua no reduce la viscosidad de los polioles de Mannich tan eficazmente como los agentes espumantes de halocarbono. En un intento de superar estos problemas, Mirasol proporcionó un componente complementario B que incluía un poliol de Mannich de viscosidad ultra baja que tenía una viscosidad de menos de 3.500 centipoises (cps) a 25ºC, junto con un segundo poliol que incluía polioles de Mannich que tenían una viscosidad mayor de 3.500 cps a 25ºC, polioles Novolac, y otros polioles que contienen un grupo aromático. Mirasol permitía sólo pequeñas cantidades de otros polioles en su formulación. En general, los polioles de Mannich de baja viscosidad tienen la característica de producir espumas cuya curación es mucho más lenta y alcanzan una firmeza adecuada. En las formulaciones de aerosol, estas características son perjudiciales durante la aplicación.

Sigue existiendo una necesidad de una composición formadora de espuma de poliuretano que no dependa de un agente espumante de halocarbono. Además, existe una necesidad de una espuma de poliuretano en aerosol, expandida con agua, que tenga propiedades equivalentes o mejores en comparación con las espumas convencionales, con halocarbonos como espumantes. Además, existe una necesidad de una formulación de espuma de poliuretano que pueda usar polioles disponibles más fácilmente, incluyendo polioles de Mannich convencionales, fácilmente disponibles, y todavía produzcan una espuma de poliuretano superior cuando se usa agua como agente espumante.

Breve resumen de la invención

La presente invención incluye una composición y un procedimiento para producir una espuma de poliuretano expandida principalmente con agua. La presente invención usa una combinación única de componentes y proporciones de isocianato mayores que los sistemas convencionales para proporcionar una espuma de poliuretano expandida con agua adecuada para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo impermeabilización de cubiertas en aerosol, aislamiento, etc.

La composición para la preparación de una espuma de poliuretano comprende un componente de isocianato y un componente de poliol, en el que el componente de poliol comprende una combinación de poliol de Mannich, poliol poliéster y poliéter poliol. La composición incluye agua para actuar como un agente espumante y un catalizador de sal metálica para ayudar en la reacción. Preferentemente, el índice de isocianato está comprendido entre aproximadamente 1,2 y aproximadamente 2,0. Pueden usarse también catalizadores, agentes tensioactivos, retardantes de llama y agentes espumantes adicionales, dependiendo del producto final deseado.

Descripción detallada de la invención

Componente complementario A

Preferentemente, el componente complementario A poliisocianato de las formulaciones de la presente invención incluye aquellos que son complementarios en la técnica, y no se pretende que el componente complementario A esté limitado a los que se ilustran específicamente en la presente memoria. Por ejemplo, el componente complementario A de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención puede ser seleccionado, ventajosamente, de entre poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, prepolímeros basados en isocianato y sus mezclas. Estos pueden incluir isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, pero los isocianatos aromáticos y aromáticos especialmente multifuncionales son preferentes y los poliisocianatos de polifenil polimetileno (PMDI) son los más preferentes. Los

productos PMDI comercialmente disponibles, preferentes, incluyen Mondur® MR Lite de Bayer Corporation, Rubinate® M de Huntsman Corporation, y similares.

PMDI, en cualquiera de sus formas, es el poliisocianato más preferente para su uso con la presente invención. Cuando se usa, tiene preferentemente un peso equivalente de entre aproximadamente 125 y aproximadamente 300, más preferentemente de aproximadamente 130 a aproximadamente 180, y una funcionalidad media superior a aproximadamente 1,5. Más preferente es una funcionalidad media de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,0. Preferentemente, la viscosidad del componente de poliisocianato es de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 cps, pero los valores de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 cps a 25ºC son preferentes para la facilidad de procesamiento. Viscosidades similares son preferentes cuando se seleccionan componentes de poliisocianato alternativos. Sin embargo, preferentemente, el componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención se selecciona de entre el grupo de MDI, PMDI, un prepolímero MDI, un prepolímero PMDI, un MDI modificado y sus mezclas.

Componente complementario B

En general, el componente complementario B comprende uno o más polioles de Mannich, uno o más polioles de poliéster, y uno o más polioles de poliéter. Además, el componente complementario B incluye preferentemente agua como agente espumante y catalizador de sal metálica para ayudar en la reacción. Pueden usarse también catalizadores, agentes tensioactivos, retardantes de llama y agentes espumantes auxiliares adicionales.

En la práctica de la presente invención, el componente complementario B comprenderá en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de poliol de Mannich, en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 80 por ciento en peso de poliol poliéster y en el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento en peso de poliol poliéter. Más preferentemente, el componente complementario B comprenderá en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento en peso de poliol de Mannich, en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de poliol poliéster, y en el intervalo de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 45 por ciento en peso poliol poliéter. Más preferentemente, el componente complementario B comprenderá en el intervalo de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de poliol de Mannich, en el intervalo de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de poliol poliéster, y en el intervalo de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de poliol poliéter.

En el procedimiento de preparación del componente complementario B, el poliol de Mannich, el poliol poliéster y el poliol poliéter se ponen en contacto entre sí usando cualquier procedimiento y aparato adecuados, tal como conocen las personas con conocimientos en la técnica de combinación de polioles.

En la práctica de la presente invención, el componente complementario B puede comprender sólo uno, o incluso una mezcla de polioles de Mannich. Los polioles de Mannich son bien conocidos en la técnica y son muy adecuados para añadir fuerza a la estructura del polímero de uretano. El componente complementario B de la formulación de espuma de poliuretano incluye un poliol de Mannich que tiene una funcionalidad igual o mayor de 3,0, una viscosidad superior a 3.500 cps, pero menor de 40.000 cps @ 25ºC. Los polioles de Mannich comunes en la industria, que pueden ser usados con la presente invención, incluyen los que se inician con fenol nonil-fenol u otros derivados de fenol adecuados conocidos por las personas con conocimientos en la técnica. Los ejemplos de polioles de Mannich adecuados disponibles comercialmente incluyen Voranol® R350X, R470X y R650X de Dow Chemical, Jeffol® R350-X, X-R466 y R650-X de Huntsman Corp., y similares.

Los polioles de poliéster se usan también con el componente complementario B de la presente invención. Los polioles de poliéster son bien conocidos en la técnica y son muy adecuados para mejorar la resistencia al fuego en los productos de espuma de uretano resultantes. El componente de poliol poliéster puede ser cualquier poliol poliéster. Preferentemente, el poliol tiene un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.000 y una funcionalidad hidroxilo de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 6,0. Más preferentemente, el peso molecular está comprendido en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 y una funcionalidad de hidroxilo de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0. Preferentemente, el poliol tiene una viscosidad de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 40.000 cps @ 25ºC. Más preferentemente, la viscosidad está comprendida en el intervalo de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 10.000 cps @ 25ºC. Puede usarse una diversidad de polioles de poliéster convencionales en la presente invención. Por ejemplo, pueden usarse polioles de poliéster derivados de tereftalato de dimetilo, anhídrido ftálico o tereftalato de polietileno. Los ejemplos de polioles de poliéster adecuados disponibles comerciales incluyen Terate® 3520, 4020, 4026 de Invista, Terol® 352 de Oxid L.P., y similares.

También se usan polioles de poliéter con la presente invención. La parte de poliol poliéter del componente complementario B puede ser cualquier poliol poliéter de poliglicol. Los polioles de poliéter se usan principalmente para equilibrar el índice de NCO del sistema. Pueden usarse polioles de poliéter de funcionalidad más baja para ajustar la viscosidad, mientras que pueden usarse polioles de poliéter de mayor funcionalidad para añadir resistencia mecánica

adicional al polímero. Preferentemente, el poliol poliéter tiene un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 7.000 y una funcionalidad hidroxol de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 8,0. Más preferentemente, el peso molecular del poliol poliéter está comprendido en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.000 y una funcionalidad hidroxol desde aproximadamente 2,0 a aproximadamente 7,0. Preferentemente, el poliol poliéter tiene una viscosidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 100.000 cps @ 25ºC, más preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20.000 cps @ 25ºC, más preferentemente de aproximadamente 25 a 8.000 cps @ 25ºC. Los ejemplos de polioles de poliéter adecuados disponibles comercialmente incluyen poliglicoles E400, E600, E1000, P2000, P4000, P241, D350 de Dow Chemical o Polioles, M3901, M9171 de Bayer Corporation, y similares.

El agua es el agente espumante preferente para las formulaciones de la presente invención. En las formulaciones para la preparación de las espumas de poliuretano de la presente invención, el agua estará presente en una concentración del 0,75 al 10 por ciento en peso del componente complementario B. Preferentemente, el agua está presente a entre el 1,0 y el 6,0 por ciento en peso de componente complementario B. Incluso más preferentemente, el agua está presente a entre el 2,0 y el 4,0 por ciento en peso del componente complementario B.

Aunque las formulaciones de espuma de poliuretano que incluyen agua como el único agente espumante son realizaciones preferentes de la presente invención, se contempla también que la presente invención incluya formulaciones que tienen cantidades menores de agentes espumantes auxiliares. Preferentemente, cuando se usa un agente espumante auxiliar, este está presente a entre aproximadamente el 0,01 y el 10 por ciento en peso de dicho componente complementario B. Más preferentemente, el agente espumante auxiliar está presente a entre aproximadamente el 0,1 y el 5,0 por ciento en peso. Por ejemplo, tanto el agua como uno o más de los siguientes materiales podrían ser usados como agentes espumantes para las formulaciones de la presente invención: HCFC-22, HFC-134a, HCFC-142b, HFC-245fa, dicloroetileno, hidrocarburos tales como n- pentano, isopentano, ciclopentano y similares. Se ha encontrado que pequeñas cantidades de dichos agentes espumantes auxiliares, cuando se usan con la composición de la presente invención, pueden resultar en valores de aislamiento superiores. Se cree que los agentes espumantes auxiliares, cuando quedan atrapados dentro de la espuma de célula cerrada producida por la composición de la presente invención, proporcionan un aislamiento térmico adicional.

El componente complementario B incluye algún catalizador de sal metálica. Los catalizadores de sales metálicas, junto con el exceso de calor de la reacción, causan que el isocianato residual reaccione consigo mismo para formar una funcionalidad isocianurato muy estable. Los catalizadores de sales metálicas son sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos, preferentemente sales de sodio o potasio. El catalizador de sal metálica está presente preferentemente entre aproximadamente el 0,05 y el 10 por ciento en peso. Los ejemplos de catalizadores de sal metálica disponibles comercialmente adecuados para la presente invención incluyen Dabco® K-15 y Polycat® 46 de Air Products, y similares.

Además de los componentes indicados anteriormente, el componente complementario B puede incluir también catalizadores, agentes tensioactivos, retardantes de llama u otros aditivos adicionales, tales como los conocidos por las personas con conocimientos en la técnica. Preferentemente, el componente complementario B incluye al menos un catalizador de amina. Los catalizadores de amina disponibles comercialmente adecuados para la presente invención incluyen Polycat® 5, Polycat® 8, Polycat® 11 y Dabco® BL-11 de Air Products. Pueden usarse también otros catalizadores de amina. En la realización preferente, el catalizador de amina está presente a entre aproximadamente el 1,0 y aproximadamente el 4,0 por ciento en peso del componente complementario B.

Agentes tensioactivos, tales como los disponibles comercialmente como LK-443 y Dabco® DC-193 de Air Products, y similares, pueden ser usados también en la presente invención. Preferentemente, el agente tensioactivo está presente a entre el aproximadamente el 0,25 y aproximadamente el 2,0 por ciento en peso del componente complementario B.

Además, pueden usarse retardantes de llama tales como Great Lakes PHT-4 Diol, Akzo-Nobel FYROL®PCF, y similares en el componente complementario B de la presente invención. Otros retardantes de llama pueden ser también aceptables. En la realización preferente, se usa entre aproximadamente el 5,0 y aproximadamente el 15 por ciento en peso de retardante de llama para cumplir con los estándares requeridos de resistencia al fuego.

Preferentemente, la presente invención tiene una relación en volumen A:B mayor que la de las composiciones de formación de espumas de poliuretano convencionales. La relación en volumen A:B es de entre aproximadamente 1,05:1 y aproximadamente 5:1. Más preferentemente, la relación en volumen A:B es de entre aproximadamente 1,2:1 y aproximadamente 2,5:1. Incluso más preferentemente, la relación en volumen A:B es de entre aproximadamente 1,25:1 y aproximadamente 2,0:1. Más preferentemente, la relación en volumen A:B es de aproximadamente 1,5:1.

Con el fin de procesar apropiadamente algunas realizaciones de la presente invención, preferentemente, el equipo de procesamiento es modificado con respecto a la relación en volumen A:B de 1:1 estándar, para funcionar a una relación de volumen más alta en A, preferentemente una relación en volumen A:B de 1,5:1. Esto se consigue fácilmente cambiando las bombas dosificadoras para proporcionar la relación deseada. Una vez que la bomba o las bombas han sido modificadas a la relación apropiada, el nuevo sistema de espuma de poliuretano en aerosol puede ser procesado

fácilmente sin modificación adicional.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y no deberían ser interpretados en ese sentido. Las cantidades son en partes en peso o porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se preparó un sistema de formación de espuma de poliuretano con una relación 1:1 usando agua como el agente espumante principal. La composición de este sistema se muestra en la Tabla 1. Se añadieron aproximadamente 3 partes (o partes por cada cien partes del componente complementario B, es decir, el 3%) de HFC-134a además del agua con el fin de conseguir una densidad aceptable de la espuma, mientras se mantenía un índice de NCO de 1,05 aceptable de manera muy marginal. Las personas con conocimientos ordinarios en la técnica reconocerán que otros agentes espumantes auxiliares, tales como HCFC-22 pueden ser sustituidos en lugar de HFC-134a. El sistema de espuma se procesó bien, pero secciones transversales de espuma se quemaron internamente y humeaban y/o auto-ardieron para crear un fuego. Esto puede ser un problema, especialmente a temperaturas ambientales más altas, a las que se fabrican la mayoría de las aplicaciones de espuma para impermeabilización de cubiertas. El quemado/fuego se produjo debido al calor de reacción en el sistema de espuma. Los sistemas de espuma de poliuretano convencionales con relación 1:1, que utilizan agentes espumantes líquidos tales como CFC, HCFC, HFC, volatilizan estos agentes y, por lo tanto, actúan como un disipador de calor para absorber la mayor parte del calor de reacción. Esta formulación no cumplía la clasificación Clase H de resistencia al fuego según el procedimiento de ensayo ASTM E-84, tal como se requiere para la mayoría de aplicaciones de espuma de poliuretano en aerosol para cubiertas y paredes.

Ejemplo 2

Para superar el problema del calor de reacción en el Ejemplo 1, los presentes solicitantes experimentaron con sistemas con una relación A:B diferente a la normal de 1:1. Se encontró que los sistemas con una relación diferente a la normal, con una mayor cantidad de isocianato disponible (índice de NCO), podrían acomodar niveles más altos de agua. Con la elección apropiada de los catalizadores, los componentes reaccionan completamente y absorben una parte suficiente del calor de reacción para proporcionar un producto de espuma aceptable. La expresión "elección apropiada de catalizadores" se refiere a la adición de un catalizador de sal metálica, tal como se ha descrito anteriormente. Estos catalizadores, junto con el exceso de calor de reacción, hacen que el isocianato residual reaccione consigo mismo para formar una funcionalidad isocianurato muy estable. Esta configuración química tiene una estabilidad térmica considerablemente mayor en comparación con la química del poliuretano estándar que se encuentra en una formulación de espuma expandida con agua, con una relación A:B de 1:1. Los catalizadores de sal metálica se usan normalmente en concentraciones más altas en los sistemas de espuma en los que es deseable producir un alto nivel de estructura de isocianurato con un índice de NCO de 2,5 o superior en lugar del índice de NCO normal de 1,2 o inferior para el poliuretano.

Tal como se muestra en la Tabla 1, el Ejemplo 2 ilustra una realización de la presente invención que comprende una composición de formulación de espuma expandida con agua con una relación de volumen A:B de 2:1. El sistema de espuma se procesó bien y, tal como puede verse, exhibió un contenido de celdas cerradas de más del 90%. La espuma exhibió también excelentes propiedades de estabilidad dimensional durante un tiempo de 28 días con humedad. Sin embargo, el valor de aislamiento no era tan alto como el experimentado en el Ejemplo 1.

TABLA 1				
		Ejemplo de referencia 1		**Ejemplo 2**
Relación		**A:B / 1:1**		**A:B / 2:1**
	TIPO		**TIPO**	
Poliol de Mannich (1)	R466-X	24,00	R350X	21,00
Poliol poliéster (2)	T305	37,00	T203 o T256	25,00
Poliol poliéter (3)	E600 o P241	16,00	E600	40,00

(Cont.)

Catalizadores totales (4)		2,30		3,20
Catalizador de sal metálica (5)		0,00		0,40
Tensioactivo (6)		1,00		0,75
Retardante de llama (7)		14,50		6,50
Agua		2,25		2,80
HFC-134a		3,00		0,00
Índice NCO del sistema		1,06		1,92
Viscosidad de mezcla		1.000		500
Densidad (kg/m^3 (libra/pie cúbico))		43,2 (2,7)		51,3 (3,2)
II compresión (bar(psi))		2,4 (35)		3,9 (56)
Células cerradas (%)		90		94
Factor K / Valor R		0,20/5,0		0,24/4,2
ASTM E-84 (9)		330		No ensayado
Tiempo húmedo (%)				
1 Día		No ensayado		No ensayado
7 Días		No ensayado		No ensayado
28 Días		No ensayado		-0,24
Tiempo firme en minutos (8)		2,00		2,0-2,5
Coste relativo del sistema				
HCFC-141b Base=1,00		1,00		No ensayado

(1) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Huntsman R350X, R470X o equivalentes.

(2) Podrían usarse varios fabricantes, tales como KOSA Terate 3520, 4020, 4026, Oxid Terol 352 o equivalentes.

(3) Podrían usarse varios fabricantes de Polioxialcano glicol.

(4) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Air Products Polycat 5, 8, 11, Dabco BL-11, u otros.

(5) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Air Products Dabco K-15, Polycat 46, u otros.

(6) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Air Products LK-443, Dabco DC-193, u otros.

(7) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Great Lakes PHT-4 diol, Akzo-Nobel Fyrol PCF, u otros.

(8) El tiempo en minutos después de aplicar la espuma después del cual se puede andar sobre la misma sin romper la superficie de la espuma o dejar marcas en la superficie de la espuma.

(9) Esta clasificación de expansión de llama no pretende reflejar los riesgos presentados por este o cualquier otro material bajo condiciones reales de fuego.

Ejemplo 3

Con referencia a la Tabla 2, el Ejemplo 3 ilustra otra realización de la presente invención que comprende una composición de una formulación de espuma expandida con agua con una relación en volumen A:B de 1,5:1. Este ejemplo incluye también un bajo nivel de HFC-134a como un agente espumante auxiliar. El sistema de espuma se procesó muy bien con superficie superior suave y una excelente adhesión interlaminar entre subidas (pases) de la espuma. Se encuentra que las propiedades de la espuma de este ejemplo son alentadoras. Esto es especialmente cierto con respecto al valor de aislamiento y las propiedades retardantes de llama.

Ejemplo 4

Con referencia a la Tabla 2, el Ejemplo 4 ilustra otra realización de la presente invención que comprende una composición mejorada de la formulación de espuma expandida con agua con una relación de volumen A:B de 1,5:1. El sistema de espuma se procesó muy bien con una superficie superior suave y una excelente adhesión interlaminar entre subidas (pases) de la espuma. Las propiedades físicas muestran una resistencia a la compresión, valor de aislamiento, propiedades de estabilidad dimensional y características de inflamabilidad excelentes.

TABLA 2				
		Ejemplo 3		**Ejemplo 4**
Relación		**A:B / 1,5:1**		**A:B / 1,5:1**
	TIPO		**TIPO**	
Poliol de Mannich (1)	R350X	26	R350X	20
Poliol poliéster (2)	T256	20,00	T4026 o P330D	30,00
Poliol poliéter (3)	E600	33,00	E600 o 241	32,00
Catalizadores totales (4)		2,25		1,50
Catalizador de sal metálica (5)		0,20		1,00
Tensioactivo (6)	0,35	0,35		0,50
Retardante de llama (7)		14,50		12,00
Agua		2,70		2,50
HFC-134a		0,50		0,50
Índice NCO del sistema				
Viscosidad de mezcla		1,59		1,65
		550		600
Densidad (kg/m^3 (libra/pie cúbico))				
II compresión (bar(psi))		54,5 (3,4)		52,9 (3,3)
Células cerradas (%)		3,5 (51)		3,7 (53)
Factor K/Valor R		90		90
ASTM E-84 (9)		0,196/5,1		0,178/5,6
Tiempo húmedo (%)		25		30
1 Día				
7 Días		-15,0		-3,7

(Cont.)

28 Días		-12,2		-4,1
Tiempo firme en minutos (8)		-7,7		-3,2
		2,0-2,5		2,0-2,5
Coste relativo del sistema				
HCFC-141b Base=1,00		No ensayado		0,98

(1) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Huntsman R350X, R470X o equivalentes.

(2) Podrían usarse varios fabricantes, tales como KOSA Terate 3520, 4020, 4026, Oxid Terol 352 o equivalentes.

(3) Podrían usarse varios fabricantes de Polioxialcano glicol.

(4) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Air Products Polycat 5, 8, 11, Dabco BL-11, u otros.

(5) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Air Products Dabco K-15, Polycat 46, u otros.

(6) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Air Products LK-443, Dabco DC-193, u otros.

(7) Podrían usarse varios fabricantes, tales como Great Lakes PHT-4 diol, Akzo-Nobel Fyrol PCF, u otros.

(8) El tiempo en minutos después de aplicar la espuma después del cual se puede andar sobre la misma sin romper la superficie de la espuma o dejar marcas en la superficie de la espuma.

(9) Esta clasificación de expansión de llama no pretende reflejar los riesgos presentados por este o cualquier otro material bajo condiciones reales de fuego.

El costo de la formulación de las realizaciones preferentes de la presente invención puede ser comparable al de una formulación de espuma estándar típica actual, expandida con HCFC-141b, con una relación de volumen 1:1, tal como se muestra en la Tabla 3. Además, las realizaciones preferentes de la presente invención pueden tener un coste considerablemente más bajo en comparación con una formulación de sistema de HFC-245fa típica, tal como se muestra en la Tabla 3. También se incluyen en la Tabla 3 los requisitos de las propiedades físicas según la norma ASTM C1029-2002. Puede observarse que las realizaciones preferentes de la presente invención cumplen o superan estos requisitos.

TABLA 3			
	Típico+	**Típico++**	**ASTM C-**
	Actual	**Actual**	**1029-2002**
	HCFC-14lb	**HFC-245fa**	
	A:B / 1:1	**A:B / 1:1**	
Densidad (kg/cm^3 (libra/pie cúbico))	48,1 (3,0)	48,1 (3,0)	NS‡
II compresión (bar(psi))	2,8 (41)	3,5 (51)	2,8 (40) Min
Células cerradas (%)	90	NR****	90 Min
Factor K/Valor R	0,16/6,25	0,162/6,15	TBD**
ASTM E-84	60	65	Valor informado+++
Tiempo húmedo (%)			

(Cont.)

1 Día	2,2	No informado	<15
7 Días	4,3	No informado	<15
28 Días	9,3	No informado	No especificado
Tiempo firme en minutos	3,5 - 4,0	2,5 - 3,0	No especificado
Coste relativo del sistema			
HCFC-14Ib Base-1,00	1,00	1,26	NA
+ A partir de datos de espuma HCFC-141b disponibles ++ A partir de diversas hojas de datos de proveedores +++ El requisito del Código de Edificación Típico es inferior a 75 * No Especificado, el valor típico es 2,5 a 3,5 ** A determinar mediante Criterios de Aceptación de Informe de Evaluación 12			

Con el fin de procesar adecuadamente algunas realizaciones de la presente invención, el equipo de procesamiento es modificado preferentemente con respecto a la relación de volumen A:B 1:1 estándar para funcionar a una relación de volumen más alta en A, preferentemente menor de 5:1, más preferentemente menor de 2,5:1, y más preferentemente de 1,5:1.

En una realización, la espuma preparada a partir de las composiciones preferentes son espumas de poliuretano en aerosol, de calidad de impermeabilización de cubiertas. Preferentemente, la espuma tiene una densidad de núcleo de espuma aplicada menor de ochenta kilogramos por centímetro cúbico (cinco libras por pie cúbico), más preferentemente, menor de 64 kilogramos por centímetro cúbico (cuatro libras por pie cúbico) y, más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 56 kilogramos por centímetro cúbico (aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5 libras por pie cúbico). Aunque este intervalo es más preferente, las personas con conocimientos ordinarios en la técnica reconocerán que pueden conseguirse espumas que tienen densidades más bajas usando los detalles divulgados en la presente memoria. Además, las espumas preparadas usando las realizaciones preferentes cumplen los requisitos de la norma ASTM C1029-2002 incluyendo la posesión de un contenido de celdas cerradas de aproximadamente el 90%. Preferentemente, la espuma resultante tiene un valor de propiedad de aislamiento (valor R) mayor de aproximadamente 3,75. Cuando se usan pequeñas cantidades de agente espumante auxiliar en la formulación, el valor de aislamiento se aumenta preferentemente hasta al menos aproximadamente 5,0.

Las espumas resultantes a partir de las diversas realizaciones de la composición formadora de espumas de la presente invención son adecuadas para impermeabilización de cubiertas, aislamiento de paredes, flotación, paneles o estructuras laminadas, relleno de huecos, estructuras compuestas o de prefabricación y estructuras aislantes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de preparación de espuma de poliuretano que comprende:

un componente complementario A que comprende poliisocianato; y un componente complementario B que comprende entre el 10 y el 50 por ciento en peso de poliol de Mannich, en el que el pilol de Mannich comprende un poliol de Mannich que tiene una funcionalidad igual o mayor de 3,0, y una viscosidad mayor de 3.500 pero menor de 40.000 cps a 25ºC,

entre el 10 y el 80 por ciento en peso de poliol poliéster,

entre el 10 y el 50 por ciento en peso de poliol poliéter,

entre el 0,05 y el 10 por ciento en peso de catalizador de sal metálica,

y entre el 0,75 y el 10 por ciento en peso de agua;

en la que la relación en volumen del componente complementario A al componente complementario B está comprendida entre 1,05 y 5.

2. Composición de la reivindicación 1, en la que dicho poliol poliéster comprende un poliol poliéster que tiene una funcionalidad igual o mayor de 2,0, y una viscosidad menor de 40.000 cps @ 25ºC.

3. Composición de la reivindicación 1, en la que dicho poliol poliéter comprende un poliol poliéter poliglicol que tiene una funcionalidad igual o mayor de 2,0, y una viscosidad igual o mayor de 10 cps @ 25ºC pero menor de 100.000 cps a 25ºC.

4. Composición de la reivindicación 1, en la que el componente complementario B comprende entre el 15 y el 45 por ciento en peso de poliol de Mannich.

5. Composición de la reivindicación 1, en la que el componente complementario B comprende entre el 15 y el 75 por ciento en peso de poliol poliéster.

6. Composición de la reivindicación 1, en la que el componente complementario B comprende entre el 15 y el 45 por ciento en peso de poliol poliéter.

7. Composición de la reivindicación 1, en la que la relación en volumen del componente complementario A con respecto al componente complementario B está comprendida entre 12:1 y 2,5:1.

8. Composición de la reivindicación 1, en la que dicho poliisocianato comprende metileno difenil diisocianato polimérico.