(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 530 865**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/50	(2006.01)
E04B 1/76	(2006.01)
C08G 101/00	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 18/18	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2010** **E 10837667 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015** **EP 2514780**

(54) Título: **Proceso para la producción de espuma rígida de células abiertas**

(30) Prioridad:

18.12.2009 JP 2009287661

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2015

(73) Titular/es:

ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)
5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405 , JP

(72) Inventor/es:

SHIMIZU, KATSUHIKO;
WADA, HIROSHI y
TOYOTA, YOSHINORI

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 530 865 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

Proceso para la producción de espuma rígida de células abiertas

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para producir una espuma rígida de células abiertas por un método de pulverización.

Técnica anterior

Se ha puesto ampliamente en práctica hacer reaccionar un compuesto de poliol y un compuesto de poliisocianato en presencia de un agente de expansión, etc., para producir una espuma de poliuretano rígida o una espuma de poliuretano-urea rígida (que puede denominarse generalmente más adelante una espuma rígida). Los estados espumados de tales espumas rígidas se clasifican generalmente en dos categorías de células abiertas y células cerradas. En las células abiertas, células espumadas individuales se comunican entre sí, y una espuma rígida que tiene muchas células abiertas es excelente en la estabilidad dimensional y se usa para trabajo de ingeniería civil o como material aislante térmico para construcciones o materiales de construcción.

Se conocen diversos compuestos como agentes de expansión que van a usarse para producir espumas rígidas de células abiertas. Hasta la fecha, como agente de expansión, se ha usado principalmente un compuesto fluorado de bajo punto de ebullición. Sin embargo, un compuesto fluorado de bajo punto de ebullición tal tiene un problema de acelerar el calentamiento global, si está presente en la atmósfera. Por tanto, se ha propuesto una técnica para usar agua como agente de expansión en la medida de lo posible para así reducir la cantidad de compuesto fluorado que va a usarse (por ejemplo, Documentos de patente 1 a 3).

En un caso en el que el agua se usa mucho como agente de expansión, la estabilidad durante el almacenamiento del líquido mezclado (denominado más adelante el líquido del sistema de poliol) preparado mezclando el compuesto de poliol de material de partida con agua, catalizador, etc. tiende a deteriorarse. Por consiguiente, cuando se espuma, es probable que el estado espumado de la espuma sea no uniforme. Especialmente, en el caso de un método de pulverización, que depende del sitio que va a pulverizarse, la independencia de las células espumadas, el tamaño de células, etc., tiende a ser diferente, o es probable que se produzca encogimiento parcial o depresión de la espuma, conduciendo así a efectos adversos a las propiedades físicas o el aspecto.

Además, en la aplicación a construcciones o materiales de construcción, se desea la reducción del peso de las espumas rígidas. Como un medio para reducir el peso, se desea usar un agente de expansión en la medida de lo posible. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de agua que va a usarse como agente de expansión, es probable que aparezca más claramente el problema anteriormente mencionado del deterioro en el estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema de poliol, un problema de deterioro en la compatibilidad entre el líquido del sistema de poliol y el líquido que contiene un compuesto de poliisocianato (que también puede denominarse el líquido de poliisocianato), o un problema de deficiencia de mezcla. Es decir, es muy difícil de realizar la reducción de peso mientras que se mantienen las propiedades físicas y el aspecto. Especialmente en un método de pulverización para la espumación *in situ* (un método práctico para hacer reaccionar el líquido del sistema de poliol y el líquido de poliisocianato mientras que se pulverizan sobre una superficie de sustrato) en la que se requiere aumentar la reactividad, ha sido difícil producir constantemente una espuma rígida que sea de peso ligero y tenga células abiertas. Además, en el trabajo de aislamiento térmico, no solo se requiere pulverización horizontal o hacia abajo para paredes o suelo, sino también pulverización hacia arriba para el techo. En un método de pulverización, el líquido mezclado de material de partida reactivo se hace reaccionar después de pulverizarse en un estado líquido sobre un sustrato. Si aumenta la velocidad hasta que la niebla líquida experimenta espumación, habrá un problema de que la espuma colgará como pilares de hielo.

Los Documentos de patente 1 y 2 proponen un método para producir una espuma rígida de células abiertas espumando con agua usando una mezcla de polioles de un poliol de bajo peso molecular y un poliol de alto peso molecular. Sin embargo, la cantidad de agua usada aquí es relativamente pequeña, y no se tiene en consideración el problema con respecto a la estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema de poliol atribuible a la formulación del agente de expansión de agua.

El Documento de patente 3 desvela un método para producir una espuma de poliuretano de células abiertas rígida de baja densidad espumando con agua por medio de espumación en placas. Este método es un método de producción de una espuma de poliuretano de células abierta rígida usando agua y usando un polioléter (a) que tiene un número promedio de funcionalidad de 2,5 a 4 y un valor de hidroxi de 200 a 300 mg de KOH/g, un polioléter (b) que tiene un número promedio de funcionalidad de 4 a 6 y un valor de hidroxi de 400 a 900 mg de KOH/g y un polioléter (c) que tiene un número promedio de funcionalidad de 2,5 a 3,5 y un valor de hidroxi de 20 a 60 mg de KOH/g en combinación.

El documento de patente 3 desvela un método de producción por medio de un proceso de espumación en placas, pero no desvela nada sobre un método de pulverización en el que se requiere una alta reactividad. Tampoco se tienen en consideración los problemas de la propiedad superficial y escurrimiento de la espuma en un caso en el que un método de pulverización se aplique a una casa, y no se desvela proceso que haga posible formar una capa de aislamiento térmico uniforme. En el método de espumación de uretano tal como una espumación en placas o método de inyección, es posible determinar libremente la relación de mezcla del líquido del sistema de poliol con respecto al líquido de poliisocianato, pero en el caso de un método de pulverización, normalmente hay una restricción de forma que la relación de mezcla sea aproximadamente 1:1 en relación de volumen. En un caso en el que se usa agua en una gran cantidad con el fin de reducción de peso, la espumación se lleva a cabo bajo una restricción tal y, por tanto, la formulación para, por ejemplo, un proceso de espumación en placas no es útil como referencia. Además, no se tiene en consideración la estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema. El proceso de espumación en placas se lleva a cabo normalmente en un edificio, y el líquido del sistema de poliol se usa durante un corto periodo de tiempo. Por tanto, no se requiere consideración de la estabilidad durante el almacenamiento del líquido. Por otra parte, el método de pulverización se lleva a cabo en exteriores en muchos casos, y el líquido del sistema de poliol se almacena bajo diversas condiciones y, por tanto, se requiere que no sufra separación durante al menos aproximadamente un mes.

Documentos del estado de la técnica

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP-A-6-25375
Documento de patente 2: JP-A-2001-342237
Documento de patente 3: JP-A-2004-91643

Divulgación de la invención

Problema técnico

La presente invención se ha hecho en vista de las situaciones anteriores, y es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso que pueda producir una espuma rígida de células abiertas de peso ligero por un método de pulverización usando principalmente o únicamente agua como agente de expansión, en el que un líquido del sistema de poliol es excelente en estabilidad durante el almacenamiento incluso cuando el agente de expansión se usa en una gran cantidad, y la espuma es excelente en estabilidad dimensional sin escurrimiento y capaz de formar una capa de aislamiento térmico uniforme que tiene un aspecto excelente con el fin de construir una casa entera.

Solución al problema

La presente invención proporciona lo siguiente [1] a [12].

[1] Un proceso para producir una espuma rígida de células abiertas, que comprende mezclar y pulverizar sobre un sustrato, por un método de pulverización, un componente líquido (X) que comprende un poliol (P), un agente de expansión, un tensioactivo y un catalizador, y un componente líquido (Y) que comprende un compuesto de poliisocianato, y someter la mezcla sobre el sustrato a espumación y una reacción de curado, en el que
el poliol (P) comprende los siguientes polioles (A), (B) y (C), y basándose en la cantidad entera del poliol (P), el contenido del poliol (A) es del 45 al 80 % en masa, el contenido del poliol (B) es del 10 al 40 % en masa, el contenido del poliol (C) es del 5 al 30 % en masa, y el contenido total de los polioles (A), (B) y (C) es del 90 al 100 % en masa, y
como agente de expansión, se usa agua,
poliol (A): un poliol que tiene un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g, obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno a un iniciador (S1) que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8, o un alcohol polihidroxilado que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8 y un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g,
poliol (B): un poliol que tiene un valor de hidroxi de 20 a 56 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 5 al 15 % en masa, obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, a un iniciador (S2) que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8, seguido de adición por apertura de anillo de óxido de etileno,
poliol (C): un poliol que tiene un valor de hidroxi de 50 a 350 mg de KOH/g, obtenible por adición por apertura de anillo de óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, a un iniciador (S3) que contiene átomo(s) de nitrógeno y tiene funcionalidad de 3 a 5, en el que la cantidad de óxido de etileno basándose en la cantidad entera del óxido de alquileno es del 30 al 80 % en masa.
[2] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según [1], en el que los componentes líquidos (X) y (Y) se mezclan en una relación tal que el índice de isocianato se convierte en de 20 a 100.
[3] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según [1] o [2], en el que el componente líquido (X) contiene además un retardante de llama.
[4] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [3], en el que la

cantidad de agua es de 15 a 30 partes en masa por 100 partes en masa del poliol (P).

[5] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [4], en el que como agente de expansión solo se usa agua.

[6] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [5], en el que el iniciador (S3) es un compuesto que contiene al menos dos átomos de nitrógeno.

[7] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [6], en el que el iniciador (S3) es un compuesto de amina.

[8] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [7], en el que el poliol (C) es un poliol obtenible por adición por apertura de anillo de óxido de etileno al iniciador (S3), seguido de adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno.

[9] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [8], en el que el poliol (A) tiene un contenido de grupo oxietileno del 0 al 5 % en masa.

[10] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [9], en el que el óxido de alquileno distinto de óxido de etileno que va a usarse en la producción de los polioles (A), (B) y (C) es óxido de propileno para cada poliol.

[11] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [10], en el que el porcentaje en volumen de células cerradas de la espuma rígida es como máximo del 10 %.

[12] El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según uno cualquiera de [1] a [11], en el que el sustrato es una construcción o un material de construcción.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible producir una espuma rígida de células abiertas de peso ligero excelente en estabilidad dimensional y aspecto por un método de pulverización usando principalmente o únicamente agua como agente de expansión, en el que un líquido del sistema de poliol es excelente en estabilidad durante el almacenamiento incluso cuando el agente de expansión se usa en una gran cantidad.

Descripción de las realizaciones

La presente invención proporciona un proceso para producir una espuma rígida que tiene una naturaleza de células abiertas. La naturaleza de células abiertas significa que las células cerradas son pocas. Una espuma rígida de células abiertas que va a producirse en la presente invención es una espuma rígida que tiene un porcentaje en volumen de células cerradas de como máximo el 30 %. Como espuma rígida que tiene una naturaleza de células abiertas que va a producirse en la presente invención, se prefiere una espuma rígida que tiene un porcentaje en volumen de células cerradas de como máximo el 20 %, y una espuma rígida que tiene un porcentaje en volumen de células cerradas de como máximo el 10 % es particularmente preferida. Haciendo que la espuma rígida tenga una naturaleza de células abiertas alta (es decir, un bajo porcentaje en volumen de células cerradas), es obtenible una ventaja de mejorar la estabilidad dimensional. El porcentaje en volumen de células cerradas es un valor que va a medirse según ASTM D2856.

En la presente invención, un óxido de alquileno es un hidrocarburo compuesto que tiene un grupo epoxi. El número de átomos de carbono en el óxido de alquileno es preferentemente de 2 a 8, particularmente preferentemente de 2 a 4. Un óxido de alquileno específico puede, por ejemplo, ser óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano u óxido de estireno. Como óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, el óxido de propileno es particularmente preferido.

Haciendo reaccionar un óxido de alquileno con un átomo de hidrógeno activo en un iniciador (tal como un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxi o un átomo de hidrógeno unido a un átomo de nitrógeno), el óxido de alquileno experimenta adición por apertura de anillo para formar un poliol que tiene un grupo oxialquileno. Por adición por apertura de anillo de una molécula de un óxido de alquileno a un átomo de hidrógeno activo para formar un grupo hidroxialquilo, y entonces, a un grupo hidroxi tal, se añade un óxido de alquileno por adición por apertura de anillo, y una reacción tal se repite para formar una cadena de grupos oxialquileno.

Una espuma tiende a tener una naturaleza de células abiertas cuando polioles que tienen valores de hidroxi sustancialmente diferentes se usan en combinación, como en la combinación de un poliol que tiene un alto valor de hidroxi tal como el poliol (A) o (C) y un poliol que tiene un bajo valor de hidroxi tal como el poliol (B) en la presente invención. El motivo para un fenómeno tal se considera que es el siguiente. Debido a la diferencia en el peso molecular o en el grupo hidroxi terminal que es primario o secundario, las velocidades de reacción de los polioles son sustancialmente diferentes, produciendo así discordancia de las velocidades de reacción. Así, en la formación de una resina, se provoca una tensión que rompe las películas de células.

Además, por la combinación de los polioles (A) y (C) y el poliol (B), es posible conseguir buena estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema de poliol, y una buena naturaleza de células abiertas y buen aspecto de la espuma pulverizada, optimizando el contenido de grupo oxietileno en el poliol (B) en el caso en el que la cantidad (partes) de agua añadida sea grande. Además, usando el poliol (C), es posible cumplir tanto la estabilidad durante el almacenamiento como la mejora de la actividad, y es posible formar una capa de aislamiento térmico uniforme con

poco escurrimiento.

La espuma rígida de células abiertas de la presente invención se produce mezclando y pulverizando sobre un sustrato, por un método de pulverización, un componente líquido (X) que comprende un poliol (P) que comprende los polioles (A), (B) y (C), un agente de expansión, un tensioactivo y un catalizador, y un componente líquido (Y) que comprende un compuesto de poliisocianato, y someter la mezcla sobre el sustrato a espumación y una reacción de curado. Aquí, el componente líquido (X) es un componente que también se llama el líquido del sistema de poliol anteriormente mencionado, y el componente líquido (Y) es un componente que también se llama el líquido de poliisocianato anteriormente mencionado.

[Componente líquido (X)]

El componente líquido (X) en la presente invención es un componente líquido (X) que comprende un poliol (P), un agente de expansión, un tensioactivo y un catalizador. En un caso en el que vaya a usarse un componente distinto del agente de expansión, el tensioactivo y el catalizador, tal como un retardante de llama, un componente tal también se incorpora normalmente al componente líquido (X). Un componente que no es reactivo con un grupo isocianato puede incorporarse en el componente líquido (Y), pero normalmente se incorpora al componente líquido (X), ya que la viscosidad del compuesto de poliisocianato es alta.

El componente líquido (X) contiene los polioles (A), (B) y (C) y puede contener adicionalmente otro compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo reactivo con un grupo isocianato. Un compuesto tal que tiene un átomo de hidrógeno activo, tal como una poliamina o un poliol distinto de los polioles (A), (B) y (C) se denominará más adelante un compuesto de hidrógeno activo (D). Sin embargo, en la presente invención, el agua no se considera un compuesto de hidrógeno activo (D), aunque el agua es reactiva con un grupo isocianato.

El poliol (P) en la presente invención es un término colectivo para los polioles (A), (B) y (C) anteriores y el compuesto de hidrógeno activo (D). Además, con respecto a cada uno de los polioles (A), (B) y (C) y el compuesto de hidrógeno activo (D), dos o más puede usarse entre los polioles, etc., que pertenecen a cada categoría.

[Poliol (A)]

El poliol (A) es un poliol que tiene un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g, obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno a un iniciador (S1) que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8, o un alcohol polihidroxilado que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8 y un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g.

El poliol (A) no contiene átomo de nitrógeno, por lo que la compatibilidad con el agua se suprime fácilmente, y puede obtenerse fácilmente buena estabilidad dimensional. Si el poliol (A) contiene átomos de nitrógeno, la compatibilidad con el agua mejora, por lo que aunque la estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema pueda mejorarse, las células en la espuma rígida obtenible tienden a ser células cerradas, por lo que la buena estabilidad dimensional tiende a ser difícilmente obtenible. Por tanto, con el fin de obtener buena estabilidad dimensional, como poliol (A) se usa un poliol o alcohol polihidroxilado que no contiene átomo de nitrógeno y tiene un grupo oxialquileno.

Uno del poliol (A) es un poliol que tiene un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g, obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno a un iniciador (S1) que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8. Como poliol (A), este poliol es más preferido que el alcohol polihidroxilado descrito después.

El iniciador (S1) que no contiene átomo de nitrógeno es preferentemente agua o un alcohol polihidroxilado. Ejemplos específicos del alcohol polihidroxilado incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, dietilenglicol, diglicerina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etc. Como iniciador (S1), puede usarse un tipo solo, o pueden usarse dos o más tipos en combinación.

Particularmente se prefiere al menos un miembro seleccionado de agua, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, diglicerina, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

El número de funcionalidad en el iniciador (S1) es de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, particularmente preferentemente de 2 a 5. En la presente invención, el número de funcionalidad en un iniciador significa el número de átomos de hidrógeno activos en el iniciador (a condición de que el número de funcionalidad en agua como iniciador (S1) se considere que es 2). Cuando el número de funcionalidad en el iniciador (S1) es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la resistencia de la espuma rígida obtenible tiende a ser buena. Cuando el número de funcionalidad es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la viscosidad del poliol (A) no tiende a ser demasiado alta, por lo que la propiedad de mezcla de materiales de partida puede asegurarse fácilmente.

El óxido de alquileno que van a usarse para la producción del poliol (A) puede, por ejemplo, ser óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano u óxido de estireno. Entre ellos, se prefiere usar óxido de

propileno solo, o usar óxido de propileno y una pequeña cantidad de óxido de etileno en combinación. Es decir, el contenido de grupo oxietileno en el poliol (A) es preferentemente del 0 al 5 % en masa, más preferentemente del 0 al 2 % en masa, particularmente preferentemente del 0 % en masa (es decir, que no contiene grupo oxietileno). El contenido de grupo oxietileno en un poliol significa un contenido de la porción derivada de óxido de etileno entre el óxido de alquileno reaccionado con el iniciador. Cuando el contenido de grupo oxietileno es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la actividad del poliol (A) no tiende a ser demasiado alta, y la espuma rígida obtenible tiende a tener fácilmente una naturaleza de células abiertas, siendo tal deseable.

Puede emplearse un método conocido como método para la adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno al iniciador (S1). Por ejemplo, la adición por apertura de anillo puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de metal alcalino. Además, en un caso en el que se usan óxido de propileno y óxido de etileno en combinación, se prefiere que su mezcla se someta a adición por apertura de anillo al iniciador (S1).

El alcohol polihidroxilado como poliol (A) es un alcohol polihidroxilado que no contiene átomo de nitrógeno, tiene funcionalidad de 2 a 8 y tiene un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g. Este alcohol polihidroxilado puede ser un alcohol polihidroxilado que tiene un átomo de oxígeno etérico, o un alcohol polihidroxilado que tiene un grupo oxialquileno, en tanto que no sea uno obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno al iniciador (S1). Por ejemplo, dependiendo de la diferencia en el método de producción, un polipropilenglicol tal como tripropilenglicol puede ser un alcohol polihidroxilado tal o un poliol obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno al iniciador (S1).

El alcohol polihidroxilado como poliol (A) es preferentemente un compuesto líquido a temperatura ambiente. Además, este alcohol polihidroxilado se usa preferentemente en combinación con un poliol obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno al iniciador (S1), como otro poliol (A), en vez de usarse solo como el poliol (A). En un caso tal, la cantidad de este alcohol polihidroxilado basándose en la cantidad entera del poliol (A) es preferentemente como máximo del 50 % en masa, particularmente preferentemente del 5 al 30 % en masa.

Este alcohol polihidroxilado puede ser, por ejemplo, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

El valor de hidroxi del poliol (A) es de 100 a 900 mg de KOH/g, preferentemente de 200 a 900 mg de KOH/g, particularmente preferentemente de 200 a 850 mg de KOH/g. Si el valor de hidroxi es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la viscosidad del poliol (A) no llega a ser demasiado alta, siendo esto deseable, y cuando es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la espuma rígida tiende a tener fácilmente una naturaleza de células abiertas, siendo esto deseable.

En el poliol (P), el contenido del poliol (A) es del 45 al 80 % en masa, preferentemente del 45 al 70 % en masa. Si el contenido del poliol (A) es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la suavidad de la superficie de la espuma tiende a convertirse fácilmente en buena durante la construcción de un sistema de poliol. Además, si el contenido del poliol (A) es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la espuma rígida obtenible tiende a tener fácilmente una naturaleza de células abiertas, por lo que la estabilidad dimensional será buena, siendo esto deseable.

[Poliol (B)]

El poliol (B) es un poliol que tiene un valor de hidroxi de 20 a 56 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 5 al 15 % en masa, obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, a un iniciador (S2) que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8, seguido de adición por apertura de anillo de óxido de etileno.

El iniciador (S2) es el mismo que el iniciador (S1) que se usa para la producción anteriormente mencionada del poliol (A), que incluye las realizaciones preferidas.

El óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, que va a usarse para la producción del poliol (B), puede, por ejemplo, ser óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano u óxido de estireno. Entre ellos, se prefiere óxido de propileno.

En primer lugar, mediante la reacción del óxido de alquileno (distinto de óxido de etileno) con el iniciador (S2), se forma un grupo hidroxi secundario (o, en algunos casos, terciario) en un extremo, y entonces, se hace reaccionar óxido de etileno con el grupo hidroxi para convertir el terminal para que sea un grupo 2-hidroxietilo, por lo que el grupo hidroxi se convierte en un grupo hidroxi primario. El óxido de etileno reaccionado formará un grupo oxietileno o un grupo polioxietileno (es decir, una cadena de grupos oxietileno) en la porción terminal que excluye el grupo hidroxi. En la presente invención, el contenido de grupo oxietileno terminal es el contenido total de grupos oxietileno y grupos polioxietileno en tales porciones terminales.

En la producción del poliol (B), puede hacerse reaccionar óxido de etileno antes de reaccionar con el óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, y a continuación, puede hacerse reaccionar el óxido de alquileno distinto de

óxido de etileno. En un caso tal, un grupo oxietileno derivado de óxido de etileno no está presente en una porción extrema y, por consiguiente, su contenido no está incluido en el cálculo del contenido de oxietileno terminal. Además, en la producción del poliol (B), puede hacerse reaccionar una mezcla de un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, y una pequeña cantidad de óxido de etileno. En un caso tal, la reactividad del óxido de etileno es superior a la reactividad del óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, por lo que el óxido de etileno tiende a reaccionar en primer lugar con el iniciador, y a continuación, otro óxido de alquileno tiende a reaccionar posteriormente para formar un grupo hidroxi secundario (o, en algunos casos, terciario). Así, también en un caso en el que se hace reaccionar una mezcla de óxido de etileno con otro óxido de alquileno, un grupo oxietileno derivado de óxido de etileno en la mezcla no estará presente en la porción terminal y, por consiguiente, su contenido no está incluido en el cálculo del contenido de oxietileno terminal.

Incluso en un caso en el que la cantidad de óxido de etileno que va a hacerse reaccionar por último lugar está en una proporción de una molécula por un grupo hidroxi secundario (o, en algunos casos, terciario) del poliol intermedio, todos los polioles que van a formarse pueden no tener grupos hidroxi primarios. Es decir, como la reactividad de un grupo hidroxi primario formado mediante la reacción de óxido de etileno es alta, el óxido de etileno que va a hacerse reaccionar tiende posteriormente a reaccionar preferencialmente con un grupo hidroxi primario tal, y disminuye la probabilidad de la reacción a un grupo hidroxi secundario (o, en algunos casos, terciario) no reaccionado. Por tanto, con el fin de aumentar la proporción de grupos hidroxi primarios es necesario hacer reaccionar más de la cantidad equivalente de óxido de etileno. Además, así, un grupo polioxietileno tiende a formarse en una porción terminal.

El contenido de grupo oxietileno terminal en el poliol (B) es del 5 al 15 % en masa, preferentemente del 7 al 15 % en masa, particularmente preferentemente del 7 al 12 % en masa.

Si el contenido de grupo oxietileno terminal es al menos el límite inferior dentro del intervalo anterior, la estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema de poliol se vuelve buena. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la actividad no será demasiado alta, y la espuma rígida obtenible tiende a tener células abiertas y será menos susceptible al encogimiento, y una buena estabilidad dimensional tiende a ser fácilmente obtenible.

En un caso en el que los grupos oxietileno estén presentes en porciones distintas de las terminales, el contenido de tales grupos oxietileno en porciones distintas de las terminales es preferentemente inferior al 10 % en masa, particularmente preferentemente inferior al 5 % en masa. Además, el contenido total de tales grupos oxietileno en porciones distintas de las terminales y grupos oxietileno terminales es preferentemente como máximo del 15 % en masa. Aquí, el poliol (B) es particularmente preferentemente un poliol en el que no están presentes grupos oxietileno en porciones distintas de las terminales.

Puede emplearse un método conocido como método para llevar a cabo la adición por apertura de anillo de óxidos de alquileno al iniciador (S2) en el orden anterior. Por ejemplo, se somete óxido de propileno a adición por apertura de anillo en presencia de un catalizador de metal alcalino o un catalizador de cianuro metálico compuesto, y a continuación, el óxido de etileno se somete a adición por apertura de anillo en presencia de un catalizador de metal alcalino.

Además, el valor de hidroxi del poliol (B) es de 20 a 56 mg de KOH/g, preferentemente de 20 a 50 mg de KOH/g, particularmente preferentemente de 20 a 40 mg de KOH/g. Si el valor de hidroxi es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la viscosidad del poliol (B) no será demasiado alta. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la espuma rígida obtenible tiende a tener células abiertas, siendo esto deseable.

En el poliol (P), el contenido del poliol (B) es del 10 al 40 % en masa, preferentemente del 20 al 40 % en masa. Si el contenido del poliol (B) es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, tienden a formarse fácilmente células abiertas, y la estabilidad dimensional tiende a ser buena. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la estabilidad durante el almacenamiento del sistema de poliol y la propiedad superficial de la espuma en la aplicación práctica tienden a ser buenas.

[Poliol (C)]

El poliol (C) es un poliol que tiene un valor de hidroxi de 50 a 350 mg de KOH/g, obtenible por adición por apertura de anillo de óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, a un iniciador (S3) que contiene átomo(s) de nitrógeno y tiene funcionalidad de 3 a 5, en el que la cantidad de óxido de etileno basándose en la cantidad entera del óxido de alquileno es del 30 al 80 % en masa.

Si se usa el poliol (C) que contiene átomos de nitrógeno, mejorará la reactividad del poliol (P) con el compuesto de poliisocianato, y en el método de pulverización en el que se requiere una alta reactividad, puede producirse una buena espuma rígida.

Como iniciador (S3) que contiene átomo(s) de nitrógeno, se prefiere un compuesto de amina. Como tal compuesto de amina se prefiere un compuesto de amina que tiene al menos un átomo de nitrógeno que tiene átomo(s) de hidrógeno unidos al mismo, o un compuesto de amina que tiene un grupo hidroxi (que puede tener un átomo de nitrógeno que tiene átomo(s) de hidrógeno unidos al mismo). Un compuesto de amina tal puede, por ejemplo, ser una amina alifática, una amina alicíclica o una amina aromática, que tiene un átomo de nitrógeno que tiene átomo(s) de hidrógeno o grupo(s) hidroxialquilo unidos al mismo. La amina alifática puede ser, por ejemplo, una alquilamina tal como etilendiamina, hexametilendiamina o dietilentriamina, o una alcanolamina tal como monoetanolamina, dietanolamina o trietanolamina. La amina alicíclica puede, por ejemplo, ser aminoetilpiperazina. La amina aromática puede ser, por ejemplo, diaminotolueno o un producto de reacción de Mannich. El producto de reacción de Mannich es un producto de reacción de un fenol, una alcanolamina y un aldehído y puede ser, por ejemplo, un producto de reacción de nonilfenol, monoetanolamina y formaldehído.

Particularmente en la presente invención se usa agua como agente de expansión, y con el fin de mejorar la afinidad con el agua, se prefiere una amina alifática o alicíclica.

El número de átomos de nitrógeno contenidos en el iniciador (S3) puede ser al menos 1, pero preferentemente al menos 2, más preferentemente de 2 a 5, particularmente preferentemente 2 o 3. Si el número de átomos de nitrógeno es al menos uno, puede obtenerse una alta reactividad.

El número de funcionalidad en el iniciador (S3) es de 3 a 5, particularmente preferentemente 3 o 4. Si el número de funcionalidad es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la resistencia de la espuma rígida obtenible tiende a ser buena. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la viscosidad del poliol (C) no será demasiado alta, y la propiedad de mezcla de materiales de partida tiende a ser buena, siendo esto deseable.

El número de funcionalidad en el iniciador (S3) se indica por el número de átomos de hidrógeno activos (el número total de átomos de hidrógeno unidos a átomos de nitrógeno y átomos de hidrógeno de grupos hidroxi). Tales átomos de hidrógeno y grupos hidroxi son restos con los que se hace reaccionar un óxido de alquileno, y mediante la reacción del óxido de alquileno, se forma un grupo hidroxi. Por consiguiente, el número de tal funcionalidad será el número de grupos hidroxi en el poliol obtenible (C).

Óxidos de alquileno que van a usarse para la producción del poliol (C) son una combinación de óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno. El óxido de alquileno distinto de óxido de etileno puede ser, por ejemplo, óxido de propileno, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano u óxido de estireno, particularmente preferentemente óxido de propileno.

En la combinación de óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, si el óxido de alquileno entero que va a hacerse reaccionar con el iniciador (S3) se considera como el 100 % en masa, el contenido de grupo oxietileno es del 30 al 80 % en masa, preferentemente del 40 al 80 % en masa, particularmente preferentemente del 40 al 70 % en masa. Si la cantidad de óxido de etileno basándose en el óxido de alquileno entero es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la actividad del poliol (C) tiende a ser alta, y la pulverización con un espesor uniforme tiende a ser fácil, siendo esto deseable. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la resistencia de la espuma obtenible puede hacerse fácilmente alta, siendo esto deseable.

Si la adición por apertura de anillo se lleva a cabo combinando óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, los dos pueden someterse por separado y secuencialmente a adición por apertura de anillo, o una mezcla de los dos puede someterse a adición por apertura de anillo. En un caso en el que el óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno se sometan por separado secuencialmente a adición por apertura de anillo, se prefiere que en primer lugar se someta el óxido de etileno a adición por apertura de anillo y posteriormente se someta un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno a adición por apertura de anillo, por lo que el grupo hidroxi terminal en el poliol obtenible se convierte en un grupo hidroxi secundario (o, en algunos casos, terciario) en una proporción mayor. También en un caso en el que una mezcla de óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno se somete a adición por apertura de anillo, el grupo hidroxi terminal en el poliol obtenible se convierte asimismo en un grupo hidroxi secundario (o, en algunos casos, terciario) en una proporción mayor. Así, es posible prevenir que la actividad del poliol (C) se vuelva demasiado alta. Es particularmente preferido el poliol (C) obtenible por adición por apertura de anillo de óxido de etileno al iniciador (S3), seguido de adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno.

Puede emplearse un método conocido como método para la adición por apertura de anillo del óxido de alquileno al iniciador (S3). Por ejemplo, en el caso del iniciador (S3) que tiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo de nitrógeno, es posible someter el óxido de alquileno a adición por apertura de anillo en ausencia de un catalizador. Además, al compuesto que tiene un grupo hidroxialquilamino obtenido en ausencia de un catalizador o al iniciador (S3) que tiene un grupo hidroxi, puede añadírsele un óxido de alquileno por adición por apertura de anillo en presencia de un catalizador tal como un catalizador de metal alcalino.

El valor de hidroxi del poliol (C) es de 50 a 350 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 350 mg de KOH/g, particularmente preferentemente de 150 a 350 mg de KOH/g. Si el valor de hidroxi es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la resistencia (particularmente la resistencia a la compresión) de la espuma rígida obtenida tiende a ser alta, siendo esto deseable. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, el enlace de hidrógeno entre grupos hidrógeno activo puede suprimirse, por lo que la viscosidad del poliol obtenible puede controlarse fácilmente para ser baja, y la viscosidad si se mezcla con el poliol (A) y el poliol (B) puede controlarse fácilmente para ser relativamente baja. Por consiguiente, la espuma rígida obtenida tiende a formar fácilmente una capa de aislamiento térmico uniforme, siendo esto deseable. Además, puede mantenerse una hidrofobia apropiada, por lo que una afinidad apropiada con los polioles (A) y (B) tiende a ser fácilmente obtenible, por lo que la estabilidad durante el almacenamiento del componente líquido (X) será buena, siendo esto deseable.

En el poliol (P), el contenido del poliol (C) es del 5 al 30 % en masa, preferentemente del 10 al 20 % en masa. Si el contenido del poliol (C) es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, se obtiene fácilmente una alta actividad, y particularmente en consideración de la construcción de un tejado o techo de una casa, el pulverizar con un espesor uniforme con poco escurrimiento será posible, siendo esto deseable. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la afinidad con el poliol (B) puede asegurarse, por lo que la estabilidad durante el almacenamiento del sistema de poliol será, por consiguiente, buena, siendo esto deseable.

Particularmente, si el contenido del poliol (C) es inferior al 5 % en masa, la actividad del poliol (P) disminuye, por lo que es probable que se produzca escurrimiento en la construcción de un techo, y sea difícil formar una capa de aislamiento térmico uniforme. Si se aumenta un catalizador para prevenir el escurrimiento, en el caso de un catalizador de amina, el olor aumenta, y en el caso de un catalizador metálico, la contaminación medioambiental será problemática, y es probable que conduzca a otro aumento de los costes, siendo esto no deseable.

Particularmente, en un caso en el que el contenido del poliol (C) es del 5 al 20 % en masa, el contenido de los polioles (A) y (B) en el poliol (P) está preferentemente en intervalos tales que el poliol (A) sea del 40 al 60 % en masa, y el poliol (B) sea del 20 al 40 % en masa.

[Compuesto de hidrógeno activo (D)]

El poliol (P) puede contener, además de los polioles (A), (B) y (C), un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo reactivo con un grupo isocianato (es decir, un compuesto de hidrógeno activo (D)). El compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo puede ser, por ejemplo, un compuesto que tiene un grupo hidroxi, un compuesto que tiene un grupo amino o un compuesto que tiene un grupo hidroxi y un grupo amino.

Tal compuesto de hidrógeno activo (D) puede ser, por ejemplo, un poliol no incluido en ninguna categoría de los polioles (A), (B) y (C), un alcohol polihidroxilado distinto del poliol (A), un fenol polihidroxilado o una poliéter-poliamina.

El poliol puede ser, por ejemplo, un polioléter, un poliolester o un poliolcarbonato.

El fenol polihidroxilado puede ser, por ejemplo, un compuesto no condensado tal como bisfenol A o resorcinol, un producto de condensación primaria tipo resol que tiene una condensación de fenol unida a un exceso de formaldehído en presencia de un catalizador alcalino, un producto de condensación primaria tipo bencílico reaccionado en un sistema no acuoso en el momento de sintetizar un producto de condensación primaria tipo resol tal, o un producto de condensación primaria tipo novolaca que tiene un exceso de fenol reaccionado con un formaldehído en presencia de un ácido catalizador. El peso molecular de tales productos de condensación primarios es preferentemente de aproximadamente 200 a 10.000. En lo anterior, el fenol puede ser, por ejemplo, fenol, cresol, bisfenol A o resorcinol. El formaldehído puede ser, por ejemplo, formalina o paraformaldehído.

Poliéter-poliamina es un compuesto obtenible convirtiendo un grupo hidroxi de un polioléter en un grupo amino o un grupo orgánico que contiene grupo amino. Por ejemplo, puede mencionarse una poliéter-tiamina que tiene un peso molecular promedio en número de 5.000 y un porcentaje de aminación del 95 % (nombre comercial: JEFFAMINE T-5000, fabricada por Texaco) obtenida por adición por apertura de anillo de óxido de propileno a glicerina, seguido de aminación de grupos hidroxi de la misma.

El compuesto de poliisocianato se hace reaccionar con agua que es un agente de expansión en la presente invención para formar dióxido de carbono gaseoso y un compuesto de poliamina. El compuesto de poliamina que va a formarse es un tipo de compuesto de hidrógeno activo y se hará reaccionar con un compuesto de poliisocianato para convertirse en un constituyente de resina de la espuma rígida. Sin embargo, un compuesto de poliamina que va a formarse mediante la reacción del compuesto de poliisocianato con agua que es un agente de expansión no se considera el compuesto de hidrógeno activo (D) anteriormente mencionado en la presente invención, debido a que este compuesto de poliamina no es un componente que va a incorporarse en el componente líquido (X).

La cantidad total de los polioles (A), (B) y (C) en el poliol (P) es preferentemente del 90 al 100 % en masa. Es decir, el contenido del compuesto de hidrógeno activo (D) es preferentemente del 0 al 10 % en masa. Una composición preferida del poliol (P) comprende del 45 al 70 % en masa del poliol (A), del 30 al 40 % en masa del poliol (B), del 10 al 25 % en masa del poliol (C) y del 0 al 10 % en masa del compuesto de hidrógeno activo (D). Si el poliol (P) tiene una composición tal, la estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema de poliol para pulverizar, usando solo agua como agente de expansión, es buena, y se obtendrá una espuma excelente en la estabilidad dimensional. Además, es posible formar una capa de aislamiento térmico con buena procesabilidad y poco escurrimiento. Especialmente, se prefiere no usar un poliolester que se usa comúnmente como compuesto de hidrógeno activo (D) para la espuma rígida.

[Agente de expansión]

El agente de expansión en la presente invención es un componente para formar una espuma por una acción de espumación por un gas. Como una espuma rígida que va a formarse es una espuma de células abiertas, el gas en las células de la espuma rígida formada difundirá gradualmente y se sustituiría con el gas ambiente tal como el aire.

En la presente invención se usa agua como agente de expansión. Junto con el agua, según lo requiera el caso, puede usarse, por ejemplo, en combinación un compuesto de hidrocarburo de bajo punto de ebullición, un compuesto fluorado de bajo punto de ebullición o un gas inerte.

Si se usa agua, la espuma rígida obtenible tiende a tener células abiertas.

Por consiguiente, se prefiere usar solo agua o usar agua y un gas inerte en combinación, y se prefiere particularmente usar solo agua porque la carga al entorno es así pequeña.

Además, como se ha mencionado anteriormente, el agua se hace reaccionar con un compuesto de poliisocianato del componente líquido (Y) para formar dióxido de carbono gaseoso, y por la acción de espumación del dióxido de carbono así formada, se formará una espuma rígida. Un agente de expansión distinto de agua no reacciona con un compuesto de poliisocianato, y forma una espuma rígida por la acción de espumación por la gasificación de sí mismo.

El compuesto de hidrocarburo de baja ebullición anteriormente mencionado puede ser, por ejemplo, butano, pentano, hexano o ciclohexano. El compuesto fluorado de bajo punto de ebullición anteriormente mencionado puede ser, por ejemplo, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) o 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc). Además, el gas inerte anteriormente mencionado puede ser, por ejemplo, aire, nitrógeno o dióxido de carbono gaseoso. Uno de ellos puede usarse solo, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

La presente invención es particularmente adecuada y proporciona excelentes efectos en un sistema en el que una gran cantidad de un agente de expansión se usa para la reducción de peso y se usa agua en una gran cantidad como agente de expansión.

Específicamente, es posible producir bien una espuma rígida por un método de pulverización incluso en un caso en el que la cantidad de agua como agente de expansión sea nada menos que de 15 a 30 partes en masa por 100 partes en masa del poliol (P). Si la cantidad de agua es al menos 15 partes en masa, la espuma rígida obtenida puede prepararse fácilmente para ser de peso ligero, y si es como máximo de 30 partes en masa, puede obtenerse fácilmente buena mezcla entre el agua y el compuesto de poliol. La cantidad de agua es particularmente preferentemente de 16 a 25 partes en masa.

[Catalizador]

El catalizador que va a usarse en la presente invención no está particularmente limitado, mientras que sea un catalizador para promover la reacción de formación de uretano. Puede ser, por ejemplo, un catalizador de tipo amina tal como N,N,N',N",N"-pentametildietilentriamina, éter bis(2-dimetilaminoetílico), trietilendiamina o N,N,N',N'-tetrametilhexametilendiamina; un catalizador tipo amina reactivo tal como N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina; o un catalizador tipo metal orgánico tipo tal como dilaurato de dibutilestaño. Además, puede usarse un catalizador para promover una reacción de trimerización de un grupo isocianato en combinación, y como catalizador tal, puede mencionarse, por ejemplo, una sal metálica de ácido carboxílico tal como acetato de potasio o 2-etilhexanoato de potasio. La cantidad de catalizador que va a usarse es preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, por 100 partes en masa del poliol (P).

Además, como catalizador, se prefiere usar solo un catalizador tipo amina o un catalizador tipo amina reactiva sin usar un catalizador metálico con el fin de evitar un problema de contaminación medioambiental. En la presente invención, incluso cuando se usa un catalizador tipo amina que se dice normalmente que tiene una actividad menor que un catalizador metálico, la reactividad inicial es buena, y es posible obtener una capa de espuma rígida uniforme con poco escurrimiento.

[Tensioactivo]

En la presente invención, se usa un tensioactivo para formar buenas células. Un tensioactivo tal puede ser, por ejemplo, un tensioactivo tipo silicona o un tensioactivo tipo compuesto fluorado. No solo puede usarse un tensioactivo tipo silicona que se usa comúnmente para la producción de una espuma de uretano rígida, sino también un tensioactivo tipo silicona que va a usarse para la producción de una espuma de uretano flexible altamente permeable al aire. La cantidad del tensioactivo puede seleccionarse adecuadamente, y es normalmente preferentemente de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del poliol (P).

[Otros aditivos]

En la presente invención, se prefiere usar un retardante de llama. Como se describe más adelante, en un caso en el que el índice de isocianato es bajo, la inflamabilidad de la espuma rígida obtenible tiende a ser alta. Por consiguiente, para una espuma rígida tal, se prefiere reducir la inflamabilidad incorporando un retardante de llama. Además, una espuma rígida que va a usarse para el aislamiento térmico de un edificio, etc., es básicamente esencial que sea una espuma que tiene baja inflamabilidad. Por consiguiente, en la producción de una espuma rígida que va a usarse para una aplicación tal, se prefiere incorporar un retardante de llama.

La cantidad de retardante de llama es preferentemente de 10 a 100 partes en masa, más preferentemente de 10 a 80 partes en masa, particularmente preferentemente de 20 a 60 partes en masa, por 100 partes en masa del poliol (P). Si la cantidad de retardante de llama es al menos el valor del límite inferior dentro del intervalo anterior, la retardancia de la llama de la espuma mejorará bien. Si es como máximo el valor del límite superior dentro del intervalo anterior, la estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema de poliol se mantendrá bien.

Como tal retardante de llama se prefiere un retardante de llama tipo fósforo, y como compuesto puede preferirse, por ejemplo, fosfato de tricresilo (TCP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de tris(β-cloroetilo) (TCEP) o fosfato de tris(β-cloropropilo) (TCPP).

En la presente invención es posible incorporar aditivos opcionales distintos de los retardantes de la llama anteriormente descritos al componente líquido (X). Tales aditivos puede ser, por ejemplo, una carga tal como carbonato cálcico o sulfato de bario; un agente antienvejecimiento tal como un antioxidante o un absorbente de ultravioleta; un plastificante, un colorante, un agente antifúngico, un abridor de células, un agente dispersante, un agente que previene la decoloración, etc. Como se ha mencionado anteriormente, aditivos no reactivos con un grupo isocianato, entre estos aditivos, pueden incorporarse en el componente líquido (Y). Sin embargo, un compuesto de poliisocianato normalmente tiene una alta viscosidad en comparación con un poliol, y si tales aditivos se incorporan en el componente líquido (Y), la viscosidad del componente líquido (Y) puede aumentarse adicionalmente. Se prefiere que la viscosidad del componente líquido (X) y la viscosidad del componente líquido (Y) estén próximas entre sí. Poniendo las viscosidades de los dos componentes para que estén próximas entre sí, se facilita mezclar uniformemente los dos componentes por el método de pulverización, y se facilita mantener constantemente la relación de mezcla con tiempo. Por tanto, los aditivos se incorporan normalmente en el componente líquido (X).

[Componente líquido (Y)]

El componente líquido (Y) en la presente invención es un componente líquido que comprende un compuesto de poliisocianato y está normalmente compuesto únicamente de un compuesto de poliisocianato.

El compuesto de poliisocianato no está particularmente limitado, pero es preferentemente un poliisocianato aromático, alicíclico o alifático que tiene al menos dos grupos isocianato; una mezcla de dos o más de tales poliisocianatos; o un poliisocianato modificado obtenible modificándolos.

Específicamente, puede ser, por ejemplo, un poliisocianato tal como toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI), polimetilenpolifenilpoliisocianato (MDI en bruto), xililendiisocianato (XDI), isoforondiisocianato (IPDI) o hexametilendiisocianato (HDI) o un producto modificado tipo prepolímero, producto modificado con nurato, producto modificado con urea o producto modificado con carbodiimida de los mismos. Entre ellos, se prefieren TDI, MDI, MDI en bruto o un producto modificado de los mismos. El MDI en bruto es particularmente preferido desde el punto de vista de la disponibilidad y eficiencia de manipulación.

[Método de pulverización]

El método de pulverización en la presente invención es un método para formar una mezcla líquida del componente líquido (X) y el componente líquido (Y) sobre un sustrato, tal como un método en el que el componente líquido (X) y el componente líquido (Y) se lanzan en chorro de boquillas en gotitas líquidas finas, respectivamente, de manera que ambas gotitas líquidas se mezclan en el aire y se pulverizan sobre un sustrato, o un método en el que el componente líquido (X) y el componente líquido (Y) se mezclan en un cabezal de mezcla, y la mezcla líquida se lanza inmediatamente en chorro de una boquilla del cabezal de mezcla en forma de gotitas líquidas y se pulveriza sobre un sustrato. La mezcla líquida de los componentes líquidos (X) y (Y) formados sobre el sustrato se hace

reaccionar fácilmente, se espuma y se cura para formar una espuma rígida. Se conocen diversos métodos como el método de pulverización. Sin embargo, como método de pulverización en la presente invención, se prefiere un llamado método de pulverización sin aire en el que los componentes líquidos (X) y (Y) se mezclan en un cabezal de mezcla y luego se pulverizan.

La relación de mezcla de los componentes líquidos (X) y (Y) se ajusta por un índice de isocianato. El índice de isocianato es 100 veces el número de grupos isocianato en el compuesto contenido en el componente líquido (Y) con respecto al número total de átomos de hidrógeno activos en los compuestos contenidos en el componente líquido (X). En otras palabras, el índice de isocianato es el número de equivalentes del compuesto de poliisocianato contenidos en el componente líquido (Y) con respecto a 100 equivalentes del total de los compuestos contenido en el componente líquido (X). La mayoría de los compuestos que tienen átomos de hidrógeno activos contenidos en el componente líquido (X) es el poliol (P) anterior y el agua como agente de expansión. En algunos casos, un tensioactivo u otros aditivos pueden contener átomos de hidrógeno activos, pero el número de tales átomos de hidrógeno activos es relativamente pequeño y es normalmente despreciable. El compuesto que tiene un grupo isocianato contenido en el componente líquido (Y) es el compuesto de poliisocianato anteriormente mencionado.

En la presente invención, el índice de isocianato que muestra la relación de mezcla del componente líquido (Y) con respecto al componente líquido (X) es preferentemente de 20 a 100, más preferentemente de 30 a 80, particularmente preferentemente de 40 a 70. Si el índice de isocianato es al menos 20, se formarán fácilmente células abiertas, y si es como máximo 100, puede llevarse fácilmente a cabo la reducción de peso.

En un caso en el que el índice de isocianato sea como máximo 100, sustancialmente todos los grupos isocianato se harán reaccionar con átomos de hidrógeno activos de compuestos (tales como polioles, agua, etc.) que tienen hidrógeno activo, para formar enlaces uretano o enlaces urea. Además, como se ha mencionado anteriormente, mediante la reacción de un grupo isocianato con agua como agente de expansión, un grupo isocianato se convierte en un grupo amino, y este grupo amino se hará reaccionar con un grupo isocianato para formar un enlace urea.

Si va a producirse una espuma rígida, el índice de isocianato puede ajustarse algunas veces para ser un valor numérico que supera 100 (por ejemplo 120), de manera que los grupos isocianato en exceso se trimerizan para formar enlaces isocianurato. Una espuma rígida que tiene tales enlaces isocianurato tiene baja inflamabilidad (es decir, difícilmente inflamable). Sin embargo, en un caso en el que el índice de isocianato no sea superior a 100, la inflamabilidad de la espuma rígida que va a formarse tiende a ser alta (es decir, inflamable) y una espuma rígida tal es difícilmente útil en sus aplicaciones. Por tanto, en la presente invención, en un caso en el que una espuma rígida se produzca con un índice de isocianato que es como máximo de 100, normalmente es inevitable usar el retardante de llama anteriormente mencionado.

Además, la relación de mezcla del componente líquido (X) con respecto al componente líquido (Y) se prepara para ser aproximadamente 1:1 en relación de volumen dentro del intervalo anteriormente mencionado del índice de isocianato. Ajustando la relación de volumen para ser sustancialmente 1:1, se facilita mezclar uniformemente ambos componentes por el método de pulverización del mismo modo que poner las viscosidades de los componentes respectivos para que sean próximas entre sí, y se facilita mantener constantemente la relación de mezcla con el tiempo.

El ajuste para hacer que la relación de volumen sea sustancialmente 1:1 puede llevarse a cabo por diversos métodos. Por ejemplo, es posible reducir la relación de volumen reduciendo el índice de isocianato dentro del intervalo anteriormente mencionado del índice de isocianato de manera que disminuya la relación de mezcla (relación másica) del componente líquido (Y). Además, aumentando el valor de hidroxi promedio del poliol entero (P) es posible reducir la relación de volumen del componente líquido (X), ya que la relación de mezcla (relación másica) del poliol (P) con respecto al componente líquido (Y) disminuye incluso cuando el índice de isocianato es constante.

La espuma rígida que va a producirse por la presente invención es preferentemente de peso ligero. Específicamente, se prefiere producir una espuma rígida por un método de pulverización, usando el componente líquido (X) y el componente líquido (Y), de manera que la densidad central de la espuma rígida sea de 5 a 25 kg/m^3 si se produce por espumación simple. Es más preferido usar el componente líquido (X) y el componente líquido (Y) de manera que la densidad central de la espuma rígida sea de 5 a 20 kg/m^3 si se produce por espumación simple, y se prefiere particularmente usar el componente líquido (X) y el componente líquido (Y) de manera que la densidad central sea de 7 a 15 kg/m^3.

El método de pulverización es un método para producir una espuma rígida directamente en un sitio de construcción y así tiene ventajas de forma que puede reducirse el coste de construcción, y la aplicación puede hacerse sin espacios vacíos, incluso sobre una superficie con irregularidades, del sustrato. Por tanto, se usa en muchos casos para formar una capa de aislamiento térmico hecha de una espuma rígida sobre una superficie de, por ejemplo, paredes, techos, porciones de base o debajo del suelo de edificios tales como casas, edificios de apartamentos, edificios de bloques de apartamentos, edificios de oficinas, almacenes de almacenamiento en frío prefabricados, etc. Además, antes construir un edificio, puede formarse preliminarmente una espuma rígida por el método de pulverización sobre un material de construcción, y puede construirse un edificio usando este material de

construcción que tiene la capa de espuma rígida preliminarmente formada encima. Además, la espuma rígida que va a producirse por la presente invención no es una limitada a una aplicación como un material de aislamiento térmico para construcciones o materiales de construcción.

La espuma rígida de la presente invención puede prepararse fácilmente para ser de peso ligero y así es particularmente preferible para la aplicación a construcciones o materiales de construcción. Además, incluso en un caso en el que una espuma rígida se produzca ajustando el índice de isocianato anteriormente mencionado para ser como máximo 100, incorporando un retardante de llama, es posible formar una espuma rígida de retardante de llama que es útil para la aplicación a construcciones o materiales de construcción.

Según la presente invención, una espuma rígida de células abiertas puede producirse por un método de pulverización en el que el agua se usa principalmente o únicamente como agente de expansión. A pesar de usar agua en una gran cantidad, es posible no solo obtener buena estabilidad durante el almacenamiento del componente líquido (X), sino también una buena propiedad de mezcla de los componentes líquidos (X) y (Y), y la reducción de peso es posible incluso usando agua en una gran cantidad. Las células en la espuma rígida obtenible son finas y están libres de rugosidad de células debido a, por ejemplo, desespumación; puede suprimirse la formación de depresión; y puede obtenerse excelente estabilidad dimensional y buena resistencia. Además, la propiedad superficial de la espuma rígida que es importante en el método de pulverización, es buena, y es posible obtener una superficie excelente en suavidad sin irregularidades. Además, sin escurrimiento en el momento de la aplicación a un techo, es posible formar una capa de espuma rígida uniforme.

Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a ejemplos, pero debe entenderse que la presente invención no se limita ni mucho a tales ejemplos específicos.

El valor de hidroxi se midió según JIS K1557 (edición de 1970).

La viscosidad se midió según JIS K1557 (edición de 1970).

[Ejemplos y Ejemplos comparativos]

Se produjeron espumas rígidas por formulaciones como se muestran en las Tablas 1, 2-1 y 2-2. Los Ejemplos 1 a 7 son ejemplos de trabajo de la presente invención, y los Ejemplos 8 a 16 son ejemplos comparativos. En las tablas, la unidad para los valores numéricos que representa cantidades incorporadas es partes en masa.

Los materiales de partida usados en los ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes.

[Poliol (P)]

Poliol A1: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 240 mg de KOH/g, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar solo óxido de propileno como óxido de alquileno con la misma.
Poliol A2: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 400 mg de KOH/g, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar solo óxido de propileno como óxido de alquileno con la misma.
Poliol A3: Dipropilenglicol, y su valor de hidroxi es 836 mg de KOH/g.
Poliol A4: Tripropilenglicol, y su valor de hidroxi es 584 mg de KOH/g.
Poliol B1: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 34 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 14 % en masa, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno y después haciendo reaccionar óxido de etileno.
Poliol B2: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 34 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 10 % en masa, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno y después haciendo reaccionar óxido de etileno.
Poliol B3: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 26 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 15 % en masa, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno y después haciendo reaccionar óxido de etileno.
Poliol B4: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 24 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 14 % en masa, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno y después haciendo reaccionar óxido de etileno.
Poliol B5: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 34 mg de KOH/g, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno.
Poliol B6: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 34 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 4 % en masa, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno y después haciendo reaccionar óxido de etileno.
Poliol B7: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 34 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 16 % en masa, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno y después haciendo reaccionar óxido de etileno.

Poliol B8: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 34 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 45 % en masa, obtenido usando glicerina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de propileno como óxido de alquileno y después haciendo reaccionar óxido de etileno.
Poliol C1: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 240 mg de KOH/g, obtenido usando 1-(2-aminoetil)piperazina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de etileno y óxido de propileno como óxidos de alquileno en este orden. La relación másica de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno reaccionado (óxido de etileno/óxido de propileno) es 50/50.
Poliol C2: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 200 mg de KOH/g, obtenido usando 1-(2-aminoetil)piperazina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de etileno y óxido de propileno como óxidos de alquileno en este orden. La relación másica de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno reaccionado (óxido de etileno/óxido de propileno) es 60/40.
Poliol C3: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 350 mg de KOH/g, obtenido usando 1-(2-aminoetil)piperazina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de etileno y óxido de propileno como óxidos de alquileno en este orden. La relación másica de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno reaccionado (óxido de etileno/óxido de propileno) es 50/50.
Poliol C4: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 400 mg de KOH/g, obtenido usando 1-(2-aminoetil)piperazina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de etileno y óxido de propileno como óxidos de alquileno en este orden. La relación másica de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno reaccionado (óxido de etileno/óxido de propileno) es 50/50.
Poliol C5: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 350 mg de KOH/g, obtenido usando 1-(2-aminoetil)piperazina como iniciador y haciendo reaccionar solo óxido de etileno como óxido de alquileno.
Poliol C6: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 300 mg de KOH/g, obtenido usando 1-(2-aminoetil)piperazina como iniciador y haciendo reaccionar solo óxido de propileno como óxido de alquileno.
Poliol C7: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 300 mg de KOH/g, obtenido usando etilendiamina como iniciador y haciendo reaccionar óxido de etileno y óxido de propileno como óxidos de alquileno en este orden. La relación másica de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno reaccionado (óxido de etileno/óxido de propileno) es 50/50.
Poliol C8: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 300 mg de KOH/g, obtenido usando etilendiamina como iniciador y haciendo reaccionar solo óxido de etileno como óxido de alquileno.
Poliol C9: Un poliol que tiene un valor de hidroxi de 300 mg de KOH/g, obtenido usando etilendiamina como iniciador y haciendo reaccionar solo óxido de propileno como óxido de alquileno. [Compuesto de poliisocianato]
CORONATE 1130: MDI en bruto, viscosidad: 101 mPa·s, contenido de NCO: 31,2 % (fabricado por Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.)

[Retardante de llama]

Fosfato de tris(β-cloropropilo) (nombre comercial: FYLOL PCF, fabricado por ICL-IP JAPAN)

[Tensioactivo]

Tensioactivo tipo silicona (nombre comercial: SF2938F, fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd.)

[Catalizador]

Catalizador A: Un catalizador tipo aminoalcohol (nombre comercial: TOYOCAT RX7, fabricado por TOSOH CORPORATION)
Catalizador B: Disolución al 70 % de éter bis(dimetilaminoetílico) (dipropilenglicol: 30 %) (nombre comercial: TOYOCAT ET, fabricado por TOSOH CORPORATION)

[Agente de expansión]

Agua

<Producción por espumación simple, y evaluación>

Por formulaciones como se muestran en las Tablas 1, 2-1 y 2-2, el agente de expansión (agua), el tensioactivo, el catalizador y el retardante de llama se añadieron y se mezclaron con el poliol (P) (siendo el total 100 partes en masa) para obtener un líquido del sistema de poliol.

Se pusieron juntos 30 g del líquido del sistema de poliol así preparados y 34,8 g del compuesto de poliisocianato en un vaso de 500 cm^3 a una temperatura del líquido de 15 ºC y se agitaron durante 2 segundos a una velocidad de rotación de 3.000 rpm por un dispositivo de agitación que tiene paletas de agitación provistas sobre una perforadora, y así se espumaron y a continuación se pusieron en una caja de madera de 200 x 200 x 200 mm con la parte superior abierta, para producir una espuma rígida. El valor de hidroxi y el índice de isocianato del poliol (P) se muestran en las Tablas 1, 2-1 y 2-2.

Se llevaron a cabo las siguientes evaluaciones. Los resultados se muestran en las Tablas 1, 2-1 y 2-2.

[Tiempo de cremado y tiempo de elevación]

Como una evaluación de la reactividad, tomando el tiempo para el inicio de la mezcla del líquido del sistema de poliol y el compuesto de poliisocianato como 0 segundos, el tiempo hasta que empieza un cambio de color y se inicia la espumación se midió como un tiempo de cremado. Además, se midió visualmente el tiempo hasta que la elevación de la espuma por espumación se detiene desde el momento para el inicio de la mezcla como un tiempo de elevación (unidad: segundos).

[Densidad]

A partir de una porción central de una espuma obtenida, se cortó un cubo de 100 mm en un lado, y se midió la densidad según JIS K7222. Con respecto a uno que tiene una gran deformación por encogimiento, la medición de la densidad fue imposible, y aquel se identificó con "medición imposible" en las tablas.

[Encogimiento]

Para la evaluación del encogimiento, después de la terminación de la elevación de la espuma por espumación, la espuma se dejó reposar a 20 ºC durante 30 minutos, tras lo cual se observó el aspecto. Una que no tiene deformación se representó por ○ (buena), y una que tiene una deformación por encogimiento se representó por × (no buena).

<Estabilidad durante el almacenamiento del sistema>

El líquido del sistema de poliol anterior se almacenó a 20 ºC durante 1 mes y se observó. La evaluación se hizo basándose en si se observó uno cualquiera de separación, precipitación y solidificación, se evaluó que la disolución del sistema era × (no buena), y si no se observó ninguno de ellos, se evaluó que el líquido del sistema era ○ (bueno).

<Producción por el método de pulverización, y evaluación>

Se produjo una espuma rígida mediante un método en el que el mismo líquido del sistema de poliol (es decir, componente líquido (X)) y el compuesto de poliisocianato (es decir, componente líquido (Y)), como en la producción por espumación simple, se pulverizaron y se aplicaron a un tablón flexible de 600 mm × 600 mm × 5 mm verticalmente instalado para simular una superficie de pared, por medio de una máquina de espumación por pulverización, a una temperatura del líquido de 40 ºC a una temperatura ambiente de 20 ºC en un relación de volumen 1:1. Como máquina de espumación por pulverización se usó el MODELO N-1600UE-HYD fabricado por NUE Corporation, que tiene conectada la pistola D fabricada por Gusmer Corporation.

En las siguientes evaluaciones, una en la que la medición fue imposible debida a una deformación por encogimiento de la espuma, se indicó como "medición imposible" en las tablas.

En los ejemplos 10 a 14 en los que la evaluación de la estabilidad del sistema durante el almacenamiento fue × (no buena) no se llevó a cabo la evaluación por el método de pulverización.

[Densidad]

El día después de la aplicación, la porción central se cortó en un paralelepípedo rectangular de 200 mm × 200 mm × 25 mm, y la densidad se midió según JIS K7220.

[Propiedad superficial]

En un caso en el que las irregularidades superficiales de la espuma rígida son tan grandes que porciones convexas son demasiado altas, la espuma rígida no puede acomodarse dentro de una pared de una casa, y es necesario cortar las porciones convexas. Por otra parte, si las porciones cóncavas son grandes, la desviación del espesor tiende a ser grande, y es probable que se produzca fluctuación en el rendimiento del aislamiento térmico y, por tanto, se aplica de nuevo pulverización, y el espesor se ajusta cortándolo de nuevo a un espesor que pueda acomodarse dentro de la pared. Por consiguiente, en el método de pulverización, es necesario que la superficie pueda procesarse para ser suave con el fin de prevenir un aumento de la cantidad de materiales de partida que van a usarse y para evitar un procesamiento engorroso y con el fin de llevar a cabo la operación eficazmente. Como propiedad superficial se midió el máximo valor de la diferencia en la altura de bultos que constituyen las irregularidades superficiales después de la pulverización y se confirmó por un compás calibrador fabricado por Mitsutoyo Corporation, y la propiedad superficial se evaluó por los tres siguientes grados.

3: Un estado en el que no se observan irregularidades con bultos, y la superficie es muy suave.
2: Un estado en el que se observan ligeramente o parcialmente irregularidades con bultos, y se pierde

ligeramente la suavidad. El máximo valor de la diferencia en altura de bultos es inferior a 10 mm, o el área total en la que los bultos están presentes es inferior a 900 cm^2.
1: Un estado en el que las irregularidades con bultos son grandes o se observan sobre la superficie entera, y la suavidad se pierde completamente. El máximo valor de la diferencia en la altura de bultos es al menos 10 mm, o el área total en la que los bultos están presentes es al menos 900 cm^2.

[Grado de escurrimiento]

Para simular una superficie de un tejado de una casa, la aplicación se hizo sobre la superficie inferior de una madera contrachapada de 600 mm de longitud × 300 mm de anchura instalada a una inclinación de 45° como intermedia entre una superficie de pared y una superficie de techo. Se midieron una porción convexa que constituye el espesor máximo y una porción cóncava que constituye el espesor mínimo sobre la superficie de una espuma, y se muestra su diferencia. Una con la diferencia de como máximo 20 mm se consideró buena (unidad: mm).

[Estabilidad dimensional]

Se midió el encogimiento a alta temperatura y alta humedad (unidad: %) según ASTM D2126. Es decir, se cortó una porción central en un paralelepípedo rectangular de 100 mm × 100 mm × 40 mm, y se midió la dimensión (T_1) en una dirección vertical a la dirección de espumación (normalmente vertical a la superficie del sustrato), y después de la expiración de 24 horas en un entorno a una temperatura de 70 ºC bajo una humedad relativa del 95 %, se midió la dimensión (T_2) en la dirección vertical a la dirección de espumación, tras lo cual se tomó 100 veces el valor obtenido dividiendo el cambio dimensional (T_2-T_1) entre T_1 como relación de cambio dimensional.

[Porcentaje en volumen de células cerradas]

El porcentaje en volumen de células cerradas (unidad: %) se midió según ASTM D6226. Se cortó una porción central en un cubo de 25 mm × 25 mm × 25 mm, y se midieron la longitud, anchura y altura por un compás calibrador (fabricado por Mitsutoyo Corporation, y se midió un volumen aparente. Además, se midió el volumen real por un método de sustitución de fase gaseosa por medio de un aparato de medición del volumen verdadero (modelo VM-100, fabricado por ESTECH Corporation). Se mostró un valor obtenido dividiendo el volumen real entre el volumen aparente por un porcentaje (unidad: %).

[Conductividad térmica]

La conductividad térmica (unidad: W/m·k) se midió según JIS A1412 por medio de un aparato de medición de la conductividad térmica (nombre de producto: modelo AUTOΛ HC-074, EKO INSTRUMENTS CO., Ltd.).

[Tabla 1]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Líquido del sistema de poliol	Poliol A1	50	35	35	50	80	45	45
	Poliol A2		15	5				
	Poliol A3			10				
	Poliol B2	35	35		35		25	40
	Poliol B3			35		15		
	Poliol C1	15						
	Poliol C2		15			5		
	Poliol C3				15			
	Poliol C7			15			30	15
	Agua	18	18	18	18	18	18	18
	Retardante de llama	50	50	50	50	50	50	50
	Tensioactivo	4	4	4	4	4	4	4
	Catalizador A	10	10	10	10	10	10	10
	Catalizador B	1	1	1	1	1	1	1
Índice de isocianato		68	67	65	67	67	67	68
Valor de hidroxi del poliol (P) [mg de KOH/g]		173	192	243	190	206	207	176
Espumación simple	Tiempo de cremado [s]	4	4	4	4	5	4	4
	Tiempo de elevación [s]	13	13	14	14	15	12	12
	Densidad [kg/m^3]	12,8	12,9	12,8	12,8	12,6	12,2	12,1
	Evaluación del encogimiento	○	○	○	○	○	○	○
Estabilidad durante el almacenamiento del sistema		○	○	○	○	○	○	○
Método de pulverización	Densidad [kg/m^3]	14,8	15,3	15,1	15,2	15,7	14,2	14,4
	Propiedad superficial	3	3	3	3	3	3	3
	Grado de escurrimiento [mm]	9	7	6	4	11	4	6

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
	Estabilidad dimensional [%]	-0,5	-0,4	-0,8	-0,9	-0,3	-0,3	-0,4
	Porcentaje en volumen de células cerradas [%]	2,8	3,5	1,3	3,3	3,3	3,8	2,8
	Conductividad térmica [W/m·K]	0,035	0,035	0,036	0,036	0,037	0,036	0,036

[Tabla 2-1]

		Ej. 8*	Ej. 9*	Ej. 10*	Ej. 11*	Ej. 12*
Líquido del sistema de poliol	Poliol A1	35	35	50	55	35
	Poliol A2	15	15			
	Poliol A3					
	Poliol A4					25
	Poliol B1					35
	Poliol B2	35		35		
	Poliol B3		35			
	Poliol B4				40	
	Poliol B5+					
	Poliol B6+					
	Poliol B7+					
	Poliol B8+					
	Poliol C1					
	Poliol C4+			15		
	Poliol C5+					5
	Poliol C6	15				
	Poliol C7					
	Poliol C8+				5	
	Poliol C9+		15			
	Agua	18	18	18	18	18
	Retardante de llama	50	50	50	50	50
	Tensioactivo	4	4	4	4	4
	Catalizador A	10	10	10	10	10
	Catalizador B	1	1	1	1	1
Índice de isocianato		67	67	67	69	65
Valor de hidroxi del poliol (P) [mg de KOH/g]		207	199	197	158	246
Espumación simple	Tiempo de cremado [s]	6	6	4	4	5
	Tiempo de elevación [s]	15	16	14	14	15
	Densidad [kg/m^3]	13,1	13,2	12,8	12,8	14,3
	Evaluación del encogimiento	○	○	○	○	○
Estabilidad durante el almacenamiento del sistema		○	○	×	×	×
Método de pulverización	Densidad [kg/m^3]	15,3	15,1	-	-	-
	Propiedad superficial	3	3	-	-	-
	Grado de escurrimiento [mm]	25	30	-	-	-
	Estabilidad dimensional [%]	-0,8	-0,2	-	-	-
	Porcentaje en volumen de células cerradas [%]	1,6	1,4	-	-	-
	Conductividad térmica [W/m·K]	0,036	0,036	-	-	-
*) ejemplos comparativos +) no como se reivindican						

[Tabla 2-2]

		Ej. 13*	Ej. 14*	Ej. 15*	Ej. 16*
Líquido del sistema de poliol	Poliol A1	50	40	50	40
	Poliol A2				
	Poliol A3		10		10
	Poliol A4				
	Poliol B1				
	Poliol B2				
	Poliol B3				
	Poliol B4				
	Poliol B5+	35			
	Poliol B6+		35		

		Ej. 13*	Ej. 14*	Ej. 15*	Ej. 16*
	Poliol B7+			35	
	Poliol B8+				35
	Poliol C1	15	15		
	Poliol C4+				
	Poliol C5+				
	Poliol C6				
	Poliol C7			15	15
	Poliol C8+				
	Poliol C9+				
	Agua	18	18	18	18
	Retardante de llama	50	50	50	50
	Tensioactivo	4	4	4	4
	Catalizador A	10	10	10	10
	Catalizador B	1	1	1	1
Índice de isocianato		69	66	68	65
Valor de hidroxi del poliol (P) [mg de KOH/g]		162	222	174	235
Espumación simple	Tiempo de cremado [s]	4	4	4	4
	Tiempo de elevación [s]	13	14	13	14
	Densidad [kg/m^3]	12,9	12,8	Medición imposible	Medición imposible
	Evaluación del encogimiento	○	○	×	×
Estabilidad durante el almacenamiento del sistema		×	×	○	○
Método de pulverización	Densidad [kg/m^3]	-	-	Medición imposible	Medición imposible
	Propiedad superficial	-	-	3	3
	Grado de escurrimiento [mm]	-	-	8	8
	Estabilidad dimensional [%]	-	-	Medición imposible	Medición imposible
	Porcentaje en volumen de células cerradas [%]	-	-	Medición imposible	Medición imposible
	Conductividad térmica [W/m·K]	-	-	Medición imposible	Medición imposible
* ejemplo comparativo +) no como se reivindica					

A partir de los resultados mostrados en las Tablas 1, 2-1 y 2-2, se encontró que en los Ejemplos 1 a 7 de la presente invención, la estabilidad durante el almacenamiento del líquido del sistema de poliol era buena, y la propiedad superficial y estabilidad dimensional que son importantes en el método de pulverización, fueron buenos y también la evaluación del escurrimiento o encogimiento fue buena.

Mientras tanto, en los Ejemplos 8 y 9, un grupo oxietileno no estuvo contenido en el poliol (C), por lo que particularmente la reactividad inicial fue mala, y el grado de escurrimiento fue grande.

Además, en cada uno de los ejemplos en los que se usaron como poliol (C) poliol C4 (Ejemplo 10) que tiene un valor de hidroxi de 400 mg de KOH/g y se usaron poliol C5 (Ejemplo 11) y poliol C8 (Ejemplo 12) en los que el óxido de alquileno fue óxido de etileno solo, se deterioró la estabilidad durante el almacenamiento del sistema.

En los ejemplos en los que como poliol (B) se usó poliol B5 (Ejemplo 13) que no contiene grupo oxietileno terminal o poliol B6 (Ejemplo 14) que tiene un pequeño contenido de grupo oxietileno terminal, la estabilidad durante el almacenamiento del componente líquido (X) fue mala.

Los Ejemplos 15 y 16 son ejemplos en los que no estuvo contenido poliol (B), y en su lugar, se usó poliol B7 o B8 que tiene una gran contenido de grupo oxietileno terminal. Aunque la estabilidad durante el almacenamiento fue buena, la espuma experimentó encogimiento, si se dejó reposar a 20 ºC (temperatura normal) después de la simple espumación. Además, también en el método de pulverización, incluso inmediatamente después de la pulverización, el encogimiento de la espuma fue grande, y la estabilidad dimensional fue tan mala que la medición fue imposible.

Aplicabilidad industrial

Según la presente invención, la estabilidad durante el almacenamiento del componente líquido (X) (líquido del sistema de poliol) que contiene agua en una gran cantidad, se vuelve buena. Además, es posible producir una espuma rígida de células abiertas incluso por espumación con agua completa en la que solo se usa agua como

agente de expansión en el método de pulverización. La espuma rígida obtenible es de peso ligero, excelente en el aspecto superficial y estructura de células, y adecuada para aplicación a construcciones o materiales de construcción. Particularmente, es adecuada como material aislante térmico para una superficie tal como un techo en el que es probable que se produzca el escurrimiento. Al mismo tiempo, es posible reducir la carga sobre el entorno global, ya que no se usa un catalizador metálico o un agente de expansión que tiene un gran coeficiente térmico.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una espuma rígida de células abiertas, que comprende mezclar y pulverizar sobre un sustrato, por un método de pulverización, un componente líquido (X) que comprende un poliol (P), un agente de expansión, un tensioactivo y un catalizador, y un componente líquido (Y) que comprende un compuesto de poliisocianato, y someter la mezcla sobre el sustrato a espumación y una reacción de curado, donde
el poliol (P) comprende los siguientes polioles (A), (B) y (C), y basándose en la cantidad entera del poliol (P), el contenido del poliol (A) es del 45 al 80 % en masa, el contenido del poliol (B) es del 10 al 40 % en masa, el contenido del poliol (C) es del 5 al 30 % en masa, y el contenido total de los polioles (A), (B) y (C) es del 90 al 100 % en masa, y
como agente de expansión se usa agua,
poliol (A): un poliol que tiene un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g, obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno a un iniciador (S1) que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8, o un alcohol polihidroxilado que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8 y un valor de hidroxi de 100 a 900 mg de KOH/g,
poliol (B): un poliol que tiene un valor de hidroxi de 20 a 56 mg de KOH/g y un contenido de grupo oxietileno terminal del 5 al 15 % en masa, obtenible por adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, a un iniciador (S2) que no contiene átomo de nitrógeno y tiene funcionalidad de 2 a 8, seguido de adición por apertura de anillo de óxido de etileno,
poliol (C): un poliol que tiene un valor de hidroxi de 50 a 350 mg de KOH/g, obtenible por adición por apertura de anillo de óxido de etileno y un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno, a un iniciador (S3) que contiene átomo(s) de nitrógeno y tiene funcionalidad de 3 a 5, donde la cantidad de óxido de etileno basándose en la cantidad entera del óxido de alquileno es del 30 al 80 % en masa.

2. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según la reivindicación 1, donde los componentes líquidos (X) y (Y) se mezclan en una relación tal que el índice de isocianato alcanza un valor de 20 a 100.

3. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según la reivindicación 1 o 2, donde el componente líquido (X) contiene además un retardante de llama.

4. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la cantidad de agua es de 15 a 30 partes en masa por 100 partes en masa del poliol (P).

5. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde como agente de expansión solo se usa agua.

6. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el iniciador (S3) es un compuesto que contiene al menos dos átomos de nitrógeno.

7. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el iniciador (S3) es un compuesto de amina.

8. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el poliol (C) es un poliol obtenible por adición por apertura de anillo de óxido de etileno al iniciador (S3), seguido de adición por apertura de anillo de un óxido de alquileno distinto de óxido de etileno.

9. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el poliol (A) tiene un contenido de grupo oxietileno del 0 al 5 % en masa.

10. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el óxido de alquileno distinto de óxido de etileno que va a usarse en la producción de los polioles (A), (B) y (C) es óxido de propileno para cada poliol.

11. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el porcentaje de células cerradas de la espuma rígida es como máximo del 10 %.

12. El proceso para producir una espuma rígida de células abiertas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el sustrato es una construcción o un material de construcción.