

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 986**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/54 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11806087 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2652000**

54 Título: **Espumas de poliuretano y poliisocianurato**

30 Prioridad:

16.12.2010 US 423817 P

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

30.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PELLACANI, LUIGI;
GOLINI, PAOLO y
KELLER, PETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 584 986 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano y poliisocianurato

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 Las realizaciones de la invención se refieren a espumas de poliuretano y poliisocianurato. Más en particular, las realizaciones se refieren a tales espumas preparadas a partir de poliesterpolioles aromáticos que presentan una capacidad de procesamiento mejorada para una gama de espesores.

2. Antecedentes de la técnica

10 Las espumas de poliuretano y poliisocianurato se usan ampliamente como materiales aislantes en la industria de la construcción. Típicamente estas espumas son de celda cerrada, conteniendo las espumas rígidas un gas de baja conductividad en las celdas tal como un hidrocarburo tal como pentano. Al ser líquidas las composiciones espumantes, se pueden usar en aplicaciones el vertido in situ, formando marcos o paneles de espuma rígida. Los paneles, que se pueden producir con tecnología continua o discontinua de procesos, pueden incluir una fachada por ejemplo de una hoja metálica a la que se adhiere la espuma. Estos paneles se pueden designar paneles sandwich.

15 Las espumas usadas en la producción de tales paneles sandwich con núcleo de poliisocianurato pueden exhibir un mal comportamiento de curado que da por resultado defectos tales como contracción y deformación.

Por tanto, hay necesidad de espumas de poliuretano y poliisocianurato que presentan mejoras en el curado.

20 El documento WO 2010/114703 da cuenta de una formulación para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato de índice de bajo a medio (esto es. 1 a 2,5), que incluye de 20 a 60 por ciento en peso de un poliol formulado que comprende un poliesterpoliol aromático que tiene una funcionalidad de 2 o más y un índice de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g; de 10 a 30% en peso de poliol de tipo Novolac de 5 a 40% en peso de un polieterpoliol iniciado de por sacarosa o sorbitol que tiene un índice de hidroxilo mayor que 200 mg KOH/g y una funcionalidad de como mínimo 4.

25 Sumario de la invención

Realizaciones de la invención proporcionan formulaciones de espumas de poliuretano y poliisocianurato. Las formulaciones incluyen un poliol formulado, un poliisocianurato y un agente de soplado tal como el de isocianato de índice de más de 270. El poliol formulado incluye (i) de 20 a 60% en peso de un poliesterpoliol aromático que tiene un índice de hidroxilo mayor que 50 mg KOH/g, una funcionalidad de como mínimo 2 y un componente ácido que comprende como mínimo 30% en peso de restos de ácido ftálico, o restos de isómeros del mismo, (ii) de 10 a 30% en peso de un polieterpoliol de tipo Novolac que tiene un índice de hidroxilo mayor que 100 mg de KOH/g y una funcionalidad de como mínimo 2,2, y (iii), de 5 a 40% en peso de un polieterpolil incluido un poliol iniciado con sacarosa o sorbitol, que tiene un índice hidroxilo medio mayor que 200 mg KOH/g y una funcionalidad media de como mínimo 4. Todos los porcentajes están basados en el peso del poliol formulado como un total, y los componentes (i), (ii) y (iii) se seleccionan de manera que el poliol formulado como conjunto tenga una funcionalidad media de como mínimo 2,4.

40 Las realizaciones de la invención proporcionan también métodos para preparar espumas de poliuretano y poliisocianurato. Entre los métodos figuran poner en contacto en condiciones de formación de espuma un poliol formulado, un poliisocianato, y un agente de soplado con un índice isocianato de más de 270. El poliol formulado incluye incluye (i) de 20 a 60% en peso de un poliesarpoliol aromático que tiene un índice de hidroxilo mayor que 50 mg KOH/g, una funcionalidad de como mínimo 2 y un componente ácido que comprende como mínimo 30% en peso de restos de ácido ftálico, o restos de isómeros del mismo, (ii) de 10 a 30% en peso de un polieterpoliol de tipo Novolac que tiene un índice de hidroxilo mayor que 100 mg KOH/g y una funcionalidad de como mínimo 2,2, y (iii), de 5 a 40% en pesi de un polieterpolil incluido un poliol iniciado con sacarosa o sorbitol, que tiene un índice hidroxilo medio mayor que 200 mg KOH/g y una funcionalidad media de como mínimo 4. Todos los porcentajes están basados en el peso del poliol formulado como un total, y los componentes (i), (ii) y (iii) se seleccionan de manera que el poliol formulado como conjunto tenga una funcionalidad media de como mínimo 2,4

Descripción detallada de las realizaciones

Las realizaciones de la invención ofrecen procedimientos y mejoras que son ventajosas en la industria de paneles sandwich con núcleo de poliuretano y poliisocianurato. Tal como se usa aquí, los términos "poliuretano y poliisocianurato" incluyen ambas espumas de poliisocianurato así como espumas de poliisocianurato modificado con uretano (PU-PIR) preparadas haciendo reaccionar un isocianato con un compuesto reactivos frente a un isocianato tal como uno para el que la relación de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianato sea 1,8 o más alta, y en presencia de catalizadores adecuados que favorecen la reacción de formación del anillo de isocianurato.

Poliol formulado

1) Poliesterpoliol aromático

El primer componente es un poliesterpoliol aromático. Tal como se usa aquí, "aromático" se refiere a compuestos orgánicos que tienen como mínimo un anillo conjugado de enlaces individuales y dobles alternados, que imparte estabilidad global a los compuestos. El término "poliesterpoliol" tal como se usa aquí incluye cualesquiera cantidades minoritarias de poliol remanente sin reaccionar que queda después de la preparación del poliesterpoliol y/o poliol no esterificado (por ejemplo glicol) añadido en el reactor como parte del proceso de preparación del poliesterpoliol. El poliesterpoliol aromático se puede obtener por transesterificación de residuos de reacción en bruto o chatarra. Si bien el poliesterpoliol aromático se puede preparar a partir de materiales reactantes sustancialmente puros, se pueden usar materiales de partida más complejos tales como poli(tereftalato de etileno). Otros residuos que se pueden usar son residuos de procesos para poli(tereftalato de dimetilo) (DMT), que son residuos de desechos o chatarra de la manufactura de DMT.

Opcionalmente, el poliesterpoliol aromático puede contener, por ejemplo, átomos de halógeno y/o puede estar insaturado y generalmente se puede preparar a partir de la misma selección de materiales de partida descritos aquí antes, pero como mínimo el ácido policarboxílico comprende como mínimo 30% en peso de residuos de ácido ftálico o restos de isómeros de ácido carboxílico.

El poliesterpoliol aromático se caracteriza también porque tiene un índice de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g y una funcionalidad que es igual a 2 o mayor que 2. En algunas realizaciones, el índice de hidroxilo varía entre más de 50 a 400 mg de KOH/g y, en otras realizaciones, el índice de hidroxilo es de entre 150 a 350 mg de KOH/g. La funcionalidad puede ser de entre 2 y 6 y en otras realizaciones no limitativas más puede ser de 2 a 6.

2). Polietterpoliol de tipo Novolac

El segundo componente es un polietterpoliol de tipo Novolac. Los polietterpolioles de tipo Novolac son los productos de alcoxilación de una resina fenol-formaldehído, que se forma por reacción de fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido tal como ácido acético glacial, seguida de ácido clorhídrico concentrado. Usualmente se añade(n) una(s) pequeña(s) cantidad(es) del catalizador o los catalizadores ácidos a un fenol miscible, tal como ácido p-toluenosulfónico, seguidamente de formaldehído. El formaldehído reaccionará entre dos fenoles formando un puente de metileno, creando un dímero, por sustitución aromática electrofílica entre las posiciones orto y para de fenol y el formaldehído protonado. Este dímero es bisfenol F. Otros ejemplo es bisfenol A, que es el producto de condensación de acetona con dos fenoles. A medida que aumenta la concentración de dímeros pueden formarse también trímeros, tetrameros y oligómeros superiores. Sin embargo, a causa de que la relación molar de formaldehído a fenol está controlada a algo menos de 1, la polimerización no es completa. Así, el Novolac se puede luego alcoxilar para obtener un peso molecular al nivel deseado, deseablemente de 300 a 2000 y, en ciertas realizaciones no limitativas, de 500 a 1500.

Entre los fenoles que se pueden usar para preparar el iniciador de Novolac figuran o-, m-o o p-cresoles, etilfenol, nonilfenol, p-fenilfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenol)propano, beta-naftol, beta-hidoxiantraceno, p-clorofenol, o-bromofenol, 2,6-diclorofenol, p-nitrofenol, 4-nitro-6-fenilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 3,5-dimetilfenol, p-isopropilfenol, 2-bromo-4-ciclohexilfenol, 4-t-butilfenol, 2-metil-4-bromofenol, 2-(2hidroxipropil)fenol, 2-(4-hidroxifenol)etanol, 2-carbetoxifenol, 4-cloro-metilfenol y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los fenoles usados para preparar los polietterpolioles de tipo Novolac son no sustituidos.

Se pueden producir polietterpolioles de tipo Novolac adecuados, por ejemplo, por reacción de un aducto condensado de fenol y formaldehído con uno o varios óxidos de alqueno incluidos óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Tales polioles, a veces denominados polioles iniciados con Novolac, son conocidos por los expertos en la técnica y se pueden obtener por procedimientos tales como los discutidos en, por ejemplo, las patentes U.S. n^{os}. 2.838.473, 2.938.884, 3.470.118, 3.686.101 y 4.046.721. Típicamente los materiales iniciados con Novolac se preparan haciendo reaccionar un fenol (por ejemplo, un cresol) con formaldehído, siendo la relación molar de formaldehído a fenol inferior a 1, en presencia de un catalizador ácido para formar un producto

5 polinuclear de condensación que contiene de 2,1 a 12 tal como de 2,6 a 6, o de 2,5 a 4,5 unidades de fenol por molécula. Luego se hace reaccionar la resina Novolac con un óxido de alquileo tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de isobutileno, para formar un producto oxialquilado que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo. Ciertas realizaciones abarcan polioles Novolac que tienen una media de 2,2 a 6 restos de hidroxilo por molécula y un índice medio de hidroxilo de 100 a 400 mg KOH/g o de 100 a 300 mg KOH/g.

3). Poliol iniciado con sacarosa o sorbitol

10 Un tercer componente requerido del poliol formulado es un poliol iniciado con sacarosa y/o sorbitol. Este poliol es un polieterpoliol que tiene un índice de hidroxilo medio de más de 200 mg de KOH/g. La funcionalidad nominal de poliol iniciado con sacarosa pura es 8, y para poliol iniciado con sorbitol la funcionalidad nominal es 6. Las realizaciones de la invención abarcan mezclas de iniciador que incluye, además de sacarosa y/o sorbitol, dioles o trioles (iniciados respectivamente, por ejemplo, agua o glicerina) de manera que las mezclas de iniciador tienen una funcionalidad media entre 4 y 7,0

15 La sacarosa se puede obtener de caña de azúcar o remolacha azucarera, miel, sorgo, arce de azúcar, frutos y similares. Los procedimientos de extracción, separación y preparación del componente sacarosa varían dependiendo de la fuente, pero son conocidos ampliamente todos ellos y se practican a escala comercial por expertos en la técnica.

20 El sorbitol se puede obtener por hidrogenación de D-glucosa mediante un catalizador de hidrogenación adecuado. Para esta reacción se usan lechos fijos y tipos similares de equipo. Entre los catalizadores adecuados se encuentran por ejemplo, catalizadores Raney^{MC} (Grace-Davison) tales como los empleados por Wen, Jian-Ping y otros "Preparation of sorbitol from D-glucose hydrogenation in gas-liquid-solid three-phase airlift loop reaction", The Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 4, págs. 403-406 (Wiley Interscience). Dos de los muchos posibles catalizadores son níquel-aluminio y rutenio-carbono.

25 En una preparación de preparación alternativa de sorbitol, se puede empezar con un hidrolizado de almidón que se ha hidrogenado. El almidón es un material natural derivado de maíz, trigo, y otras plantas que producen almidón. Para formar el hidrolizado, se puede romper la molécula de polímero de almidón en oligómeros menores en el enlace éter entre anillos de glucosa para producir glucosa, maltosa y oligosacáridos y polisacáridos de alto peso molecular. Las moléculas resultantes, que tienen anillos hemiacetal de glucosa como unidades terminales, pueden hidrogenarse luego formando sorbitol, maltitol y oligosacáridos y polisacáridos hidrogenados. Hay disponibles comercialmente, hidrolizados baratos, de almidón hidrogenados, menudo en forma de jarabes, y aportan el beneficio adicional de ser fuentes renovables. Este procedimiento puede requerir además una separación de la glucosa, antes de la hidrogenación, o del sorbitol después de la hidrogenación, con el fin de preparar un poliol iniciado con sorbitol adecuado si se quiere obtenerlo de este material. En general, la hidrogenación reduce o elimina la tendencia de las unidades terminales a formar la forma hidroxialdehído de glucosa. Por tanto, se pueden encontrar menos reacciones secundarias del sorbitol, tales como la condensación de Aldol y las reacciones de Cannizaro. Además, el poliol final comprenderá cantidades reducidas de subproductos.

40 El poliol iniciado con sacarosa o sorbitol se puede hacer por polimerización de óxidos de alquileo sobre el iniciador especificado en presencia de un catalizador adecuado. El iniciador especificado puede ser el iniciador puro de sacarosa o sorbitol, o puede ser una mezcla de sacarosa y/o sorbitol más otro u otros coiniciadores, teniendo estos últimos la finalidad de ajustar la funcionalidad media del polieterpoliol resultante. Son posibles coiniciadores, agua, dioles de cadena corta tales como etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol o trioles tales como glicerina o trimetilolpropano. En una realización, cada uno de los coiniciadores se puede alcoxilar individualmente en reacciones separadas y mezclar los polioles resultantes para conseguir el componente deseado del poliol formulado. En otra realización, los iniciadores se pueden mezclar juntos antes de la alcoxilación, actuando así como coiniciadores antes de preparar el componente poliol que tiene índice de hidroxilo diana y funcionalidad.

50 Para realizar la alcoxilación, el óxido de alquileo o la mezcla de óxidos de alquileo se puede añadir al (los) iniciador(es) en cualquier orden, y se puede añadir en cualquier número de incrementos o añadir continuamente. La adición de una vez de más de un óxido de alquileo al reactor da por resultado un bloque que tiene una distribución al azar de las moléculas de óxido de alquileo, el denominado bloque heterico. Para hacer un bloque de polioxialquileo de un óxido de alquileo seleccionado se añade una primera carga de óxido de alquileo a una molécula de iniciador en un recipiente de reacción. Después de la primera carga, se puede añadir una segunda carga y la reacción puede proseguir hasta ser completa. Cuando la primera carga y la segunda carga tienen diferentes composiciones relativas de óxidos de etileno, el resultado es un bloque de polioxialquileo. Es posible hacer de esta manera cuando los bloques así formados son todos ellos de óxido de etileno o todos ellos de óxido de propileno, o todos ellos de óxido de butileno, pero también son posibles composiciones intermedias. Los

bloques se pueden añadir en cualquier orden y puede haber cualquier número de bloques. Por ejemplo, es posible añadir un primer bloque de óxido de etileno y seguidamente un bloque de óxido de propileno. También se pueden añadir un tercer bloque y bloques posteriores. Se debe escoger la composición de todos los bloques de manera que resulte el material final con las propiedades requeridas para la aplicación prevista.

5 El (los) agente(s) de soplado

La composición de polioliol incluye también un agente de soplado químico que se puede seleccionar basándose en parte en la densidad deseada de la espuma final. En ciertas realizaciones no limitativas se pueden seleccionar agentes de soplado hidrocarburo. Por ejemplo, se pueden usar agentes de soplado hidrohlocarburo que contienen hidrocarburo o flúor y, en algunos casos, ello puede servir para reducir o reducir más, la viscosidad y por ello intensificar la capacidad de procesamiento. Entre tales agentes figuran, por ejemplo, butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, isómeros n- e i-pentano, isómeros hexano, isómeros heptano, cicloalcanos incluidos ciclohexano, cicloheptano, y combinaciones de los mismos, HFC-245fa, (1,1,1,3,3-penta fluoropropano), HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluopropano, HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), combinaciones de dos o más de los anteriores, y similares. Estos hidrocarburos y/o hidrohlocarburos que no contienen flúor se pueden usar en una cantidad tal que la totalidad de agente de soplado, incluido el hidroflocarburo sea de no más de aproximadamente 20 partes, o no más de aproximadamente 15 partes en relación a 100 partes de la composición total de polioliol.

Un agente de soplado químico opcional que se puede seleccionar es el ácido fórmico u otro ácido carboxílico. El ácido fórmico se puede usar en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 partes por 100 partes en peso de la composición de polioliol. En ciertas realizaciones no limitativas, el ácido fórmico está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 partes y o de aproximadamente 1 parte hasta aproximadamente 6 partes o hasta aproximadamente 3,5 partes e peso. También se contempla que se puedan emplear ácidos alifáticos monocarboxílicos y policarboxílicos, tales como los considerados en la patente U-S nº 5.143.945 que se incorpora aquí por referencia a su totalidad incluidos ácido isobutírico, ácido etilbutírico y ácido etilhexanoico y combinaciones de los mismos.

Adicional o alternativamente, al ácido fórmico u otro agente de soplado ácido carboxílico como agente químico de soplado se puede opcionalmente seleccionar agua. El agua, en algunas realizaciones no limitativas, está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 partes, o de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 5 partes por 100 partes en peso del polioliol formulado. En algunas realizaciones no limitativas, cuando se prepara un espuma de poliuretano o poliisocianurato, con el fin de facilitar y dar unas características de procesamiento deseables, la cantidad de agua usada puede no exceder de 4 partes de agua o no más de 2,5 partes de agua, o no más de 1,5 partes de agua por 100 partes de composición de polioliol. En algunas realizaciones no limitativas es deseable la omisión de agua.

Finalmente, como agente opcional de soplado químico adicional se pueden usar ventajosamente carbamatos, que liberan dióxido de carbono durante el proceso de espumación, y sus aductos. Los mismos se discuten más detalladamente en, por ejemplo, patentes U.S. nºs 5.789.451. 6.316.662 y EP 1 097 954.

Proporciones en polioliol formulado

Los tres componentes requeridos como mínimo del polioliol formulado (incluido(s) agente(s) de soplado) están presentes, en ciertas realizaciones no limitativas, en proporciones específicas con el fin de mejorar su estabilidad después de haberse combinado. Si bien el poliesterpolioliol aromático puede estar presente entre 20 y 60% en peso, en relación al peso del polioliol total formulado, como puede ser, por ejemplo, de 10 a 30% de peso, por ejemplo, de 20 a 30% en peso. En algunas realizaciones es deseable que el poliesterpolioliol aromático esté limitado a un intervalo de 20 a 40% en peso. El polioliol iniciado por sacarosa o sorbitol puede estar limitado a un intervalo de 5 a 40% en peso, en relación al peso de polioliol formulado. Taimen se pueden seleccionar combinaciones de varios polioliols de cada tipo, con tal que los porcentajes combinados en el polioliol formulado como total satisfagan los intervalos señalados. Además, el poliesterpolioliol aromático el polieterpolioliol de tipo Novolac, la fracción de polioliol iniciado con sacarosa o sorbitol así como la fracción de polieterpolioliol remanente se pueden seleccionar de manera que el polioliol formulado tenga en conjunto una funcionalidad media de cómo mínimo 2,4, o como mínimo 2,5. El agente de soplado hidrocarburo o hidrohlocarburo, esté incluido en el polioliol formulado o se haya introducido separadamente durante la preparación de la espuma, deseablemente está presente en una cantidad de 2 a 20 partes en relación a 100 partes del polioliol formulado y, más deseablemente, en una cantidad de 2 a 15 partes en relación a la misma base.

El poliisocianato

Con el fin de preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato de acuerdo con realizaciones de la invención, la composición de polioliol se hace reaccionar con un exceso estequiométrico de componente poliisocianurato en condiciones de formación de espuma apropiadas. El componente poliisocianato se denomina en los EEUU. "componente A" (en Europa "componente B"). La selección del componente A se puede hacer a partir de una amplia variedad de poliisocianatos, incluidos no limitativamente, los que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se pueden usar poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, prepolímeros basados en isocianato y mezclas de los mismos. Entre ellos pueden figurar además, isocianatos alifáticos y cicloalifáticos y, en particular, isocianatos aromáticos multifuncionales, y también se pueden usar polifenil polimetileno poliisocianatos (PMDI)

Entre otros poliisocianatos útiles en la presente invención figuran 2,4- y 2,6-toluenodiiisocianato y las correspondientes mezclas isómeras; 4,4'-, 2,4'-, y 2,2'- difenilmetanodiiisocianato y las correspondientes mezclas isómeras, y poliisocianatos de polifenil polimetileno (PMDI); y mezclas de PMDI y diisocianatos de tolueno. También son útiles al respecto compuestos isocianato alifáticos y cicloalifáticos tales como 1,6-hexametilendiisocianato; 1-isocianato-3,5,5-trimetil-1,3-isocianatometilciclohexano; 2,4- y 2,6-hexahidrotoluenodiiisocianato y sus correspondientes mezclas isómeras; y 4,4'-, 2,2'- 2,4'-díciclohexil-metanodiiisocianato y las correspondientes mezclas isómeras. También es útil en la presente invención diisocianato de 1,3-tetrametileno.

También se usan ventajosamente para el componente A los denominados isocianatos modificados multifuncionales, esto es. productos que se obtienen mediante reacciones químicas de los anteriores diisocianatos y/o polisocianatos. Son ejemplo poliisocianatos que contienen ésteres, ureas, biurets, alofanatos y preferiblemente carbodiimidias y/o uretonomina, y diisocianatos o polisocianatos que contiene el grupo isocianurato y/o uretano, También se pueden usar poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretonomina y/o anillos isocianurato, que tienen contenidos de grupos isocianato (NCO) de 120 a 40% en peso, o de 20 a 35% en peso. Entre ellos figuran, por ejemplo, poliisocianatos basados en 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano diisocianato y la correspondientes mezclas isómeras: mezclas de diisocianatos de difenilmetano y PMDI; y mezclas de toluenodiiisocianatos y PMDI y/o diisocianatos de difenilmetano.

Los prepolímeros adecuados para uso como componente polisocianato de las formulaciones de la presente invención son prepolímeros que tienen un contenido de NCO de 2 a 40% en peso, o de 4 a 30% en peso. Estos prepolímeros se preparan por reacción de di- y/o poli-isocianatos con materiales que incluyen dioles y troles de bajo peso molecular, pero también se pueden preparar con compuestos de hidrógeno activo multivalente tales como diaminas y triaminas y ditioles y tritioles. Entre los ejemplos individuales figuran poliisocianatos aromáticos que contienen grupos uretano, que pueden tener contenidos de NCO de 5 a 40% en peso, o de 20 a 35% en peso, obtenidos por reacción de diisocianatos y/o poliisocianatos con por ejemplo, polioles tales como dioles, trioles, oxialquilenglicoles, dioxialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de hasta aproximadamente 800. Estos polioles se pueden emplear individualmente o en mezclas como di- y/o poli-oxialquilenglicoles. Por ejemplo se pueden usar dietilenglicoles, dipropilenglicoles, polioxialquilenglicoles, etilenglicoles, propilenglicoles, butilenglicoles, polioxipropilenglicoles, y poliooxipropilenglicoles. También se pueden usar poliésterpolioles así como alquildioles tales como butanodiol. Entre otros dioles también útiles figuran bishidroxietil- o bishidroxipropil-bisfenol A, ciclohexanodimetanol y bishidroxietilhidroquinona.

Como el componente poliisocianato de formulaciones de prepolímero que se pueden emplear en la presente invención están los mismos materiales que se han mencionado previamente como poliisocianatos adecuados.

Como poliisocianato para uso en las realizaciones de la invención se puede emplear PMDI en cualquiera de sus formas. Cuando se usa, puede tener un peso equivalente entre 125 y 300, tal como de 130 a 175, y una funcionalidad media de más de aproximadamente 1,5. Las realizaciones abarcan una funcionalidad media de 1,75 a 3,5. La viscosidad del componente isocianato puede ser de 25 a 5.000 centipoise (cP) (0,025 a aproximadamente 5 Pa's), pero se pueden contemplar para facilidad de procesamiento valores de 100 a 1000 cP a 25° (0,1 a 1 Pa's). Las realizaciones abarcan viscosidades similares cuando se seleccionan componentes poliisocianato alternativos. En algunas realizaciones, el componente isocianato de las formulaciones de la presente invención se selecciona entre el grupo constituido por MDI, PMDI, un prepolímero de MDI, un prepolímero de PMDI, un MDI modificado y mezclas de los mismos.

A los fines de las realizaciones de la invención, la relación de índices de isocianato del componente A al componente B (poliisocianato para polioliol formulado) es de más de 270, a saber, dependiendo de la convención usada más de 2,7, esto es, la espuma se prepara por reacción de como mínimo 2,7 grupos NCO por cada grupo reactivo frente a isocianato.

Componentes opcionales de la formulación

También se pueden incluir otros polioles en el polioli formulado y/o en la formulación final, además de los tres indicados aquí como requeridos y, si se incluyen, se considera que son parte del componente B de la formulación. Si bien típicamente estos materiales adicionales se incluyen como parte del componente B durante el proceso de formulación, se tratan aquí separadamente porque se han de considerar como adicionales. Los otros polioles se pueden seleccionar de manera que el polioli formulado como un total tenga una funcionalidad media de como mínimo 2,4 (excluida la contribución de fucionalidad procedente de la presencia de agua en la formulación que forma la espuma). Las realizaciones incluyen funcionalidades medias de como mínimo 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2 o como mínimo 3,3. Otros polioles pueden incluir otro u tros polieter- o poliesterpolioles de la clase típicamente empleada en procesos para hacer espumas de poliuretano y/o poliisocianurato. También pueden estar presentes otros componentes que tienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, por ejemplo politioéterpolioles, pliólésteramidas, y poliacetales que contienen grupos hidroxilo, policarbonatos alifáticos que contienen que contienen grupos hidroxilo, polioxialquilen poliéteres terminados en amina y, preferiblemente, polioxialquilenpoliéteres terminados en amina, y, preferiblemente, poliesterpolioles, polioxialquilenpolieterpolioles y polioles de dispersión de injerto. También se pueden emplear mezclas de dos o más de los materiales antes mencionados, en muchas realizaciones tales polioles tienen de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un índice de hidroxilo mayor que 100 mg de KOH/g, en algunas realizaciones de más de 300 mg de KOH/g.

En algunas realizaciones no limitativas, el polioli formulado puede incluir también uno o varios extensores de cadena y/o reticuladores. Cuando se seleccionan, los extensores de cadena pueden ser bifuncionales, alcoholes de bajo peso molecular, en particular los que tienen un peso molecular de hasta 400, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol y mezclas de los mismos. En muchas realizaciones, los reticuladores son como mínimo trifuncionales y se pueden seleccionar, por ejemplo, entre alcoholes de bajo peso molecular tales como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol o mezclas de los mismos.

La formulación de la presente invención puede incluir además aditivos o modificadores tales como los conocidos en la técnica. Se pueden emplear, por ejemplo, insoactivos, catalizadores, retardadores de la llama, y/o cargas. Tienen un significativo particular uno o varios catalizadores de trimerización. El catalizador de trimerización empleado puede ser cualquier catalizador conocido por los expertos en la técnica que catalizan la trimerización de un compuesto isocianato orgánico para formar el resto isocianurato. Para catalizadores de trimerización de isocianato típicos véase *The Journal of Cellular Plastics*, noviembre-diciembre de 1975, pág. 329 y patentes U.S. 3.745.133, 3.896.052, 3.899.443, 3.903.018, 3.954.684 y 4.101.465. Entre los catalizadores de trimerización típicos figuran sales de glicina, catalizadores de trimerización amina terciaria, sales de ácido carboxílico y metal alcalino y mezclas de estas clases de catalizadores. También figuran entre ellos los epóxidos descritos en la patente U.S. nº. 3.745.133. Los catalizadores de trimerización pueden adquirirse, por ejemplo, bajo los nombres comerciales DABCO K2097, DABCO K15, DABCO TMR y CURITHANE 52.

Otra categoría de catalizadores que se puede incluir es la catálisis de aminas, que incluye cualesquier compuestos orgánicos que contienen como mínimo un átomo de nitrógeno terciario y es capaz de catalizar la reacción de hidroxilo/cianato entre el componente A y el componente B. Entre las clases típicas de aminas figuran las N-alquilmorfolinas, N,alquilalcanolaminas, N,N-dialquilciclohexilaminas y alquilaminas en las que los grupos amino son metilo, etilo, propilo, butilo y sus formas isómeras y aminas heterocíclicas. Son ejemplos típicos y no limitativos de los mismos trietilendiamina, tetrametiletilendiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, triamilamina, piridina, quinolina, dimetilpiperazina, piperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etil-morfolina, 2-metilpropanodiamina, metiltrietil-enodiamina, 2,4,6-tridimetilaminometil)fenol, N,N',N''-tris(dimetilamino-propil)sim-hexahidrotriazina, y mezclas de las mismas. Entre las aminas terciarias que se pueden seleccionar pueden figurar bis(2-dimetilamino-etil)éter, dimetilciclohexilamina, N,N-dimetiletanolamina, trietilendiamina, trietilamina, 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, N,N',N-etilmorfolina, y mezclas de las mismas.

En la presente invención se pueden usar también catalizadores no amina. De estos catalizadores son típicos compuestos organometálicos de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, zirconio y combinaciones de los mis. A fines ilustrativos se indica que entre ellos figuran nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, naftenato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio, combinaciones de los mismos, y similares, Las realizaciones incluyen las sales estannosas de ácidos carboxílico tales como acetato estannoso, e-etilhexoto estannoso, 1-metilimidazol, y laurato estannoso, así como las sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como diacetato de dibutilestaño, dilurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, combinaciones de los mismos y similares. Catalizadores tales como las series NIAX^{MC}A-1, POLYCAT 9 y/o POLICAT 77 (NIAX A-1) son asequibles de Momentive Performance Materials. POLYCAT 9 y

POLYCAT 77 son asequibles de Air Products and Chemicals, Inc.). Otros catalizadores tales como TOYOCAT^{MC} 70, POLYCAT 8 u otros catalizadores de gelificación (POLYCAT^M DM70 70 es adquirible de Tosh Corporation). Los catalizadores se pueden incluir en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 partes en total de componente B.

- 5 Si bien la formulación básica permite la preparación de espumas que tienen un mejor comportamiento frente al fuego, como se define aquí más adelante, en algunas realizaciones puede ser deseable intensificar más el comportamiento frente al fuego incluyendo como aditivos uno o varios pirorretardadores de la llama halogenados o no halogenados, tales como tris(2-cloroetil)fosfato, tris-etil-fosfato, tris(2-cloro-propil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de alúmina, poli(cloruro de vinilo) y combinaciones de los mismos, En las formulaciones se pueden incorporar también agentes dispersivos, estabilizadores de la celda y tensioactivos.

- 10 Se pueden añadir tensioactivos, incluidos tensioactivos orgánicos y tensioactivos basados en silicona, para actuar como estabilizadores de celda. Algunos materiales representativos se venden bajo las denominaciones SF-1109, L-520, L-521 y DC-193, que generalmente son copolímeros de bloque polisiloxano polioxietileno tales como los descritos en las patentes U.S. n^{os}. 2.834.748, 2.917.480 y 2.846.458. También hay incluidos tensioactivos orgánicos que contienen copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, como se describe en la patente U.S. 5.600.019. Es particularmente deseable emplear una cantidad minoritaria de un tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción de espumación hasta que cure. Entre otros tensioactivos figuran polietilenglicol éteres de alcoholes de cadena larga, sales de amina terciaria o alcanolaminas de ésteres sulfato de alilo de cadena larga ,
 15 ésteres sulfato de ácido alilsulfónico, ésteres de ácidos alquilarilsulfónico, ácidos alquilarilsulfónico y combinaciones de los mismos.

- 20 Tales tensioactivos se emplean en cantidad suficiente para estabilizar la reacción de espumación frente al colapso y la formación de células grandes no planas. Típicamente, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3 partes del tensioactivo por 100 partes en peso del poliol formulado son suficientes para este fin.

- 25 Se pueden incluir otros aditivos, no limitados a negro de carbón y colorantes, cargas y pigmentos. Entre los ejemplos pueden figurar sulfato bórico, carbonato cálcico, grafito, negro de carbón, dióxido de titanio, óxido de hierro, microesferas, alúmina trihidratada, wollastonita, fibras de vidrio preparadas (por goteo o en continuo) y fibras de poliéster y otras fibras polímeras, así como varias combinaciones de las mismas.

Preparación de la espuma

- 30 El polímero de poliuretano o poliisocianurato preparado de acuerdo con el procedimiento de esta invención es en ciertas realizaciones no limitativas un polímero rígido, espumado, de celda cerrada. Tal polímero se prepara típicamente mezclando íntimamente los componentes de reacción, esto es, un componente poliol/agente de soplado, (que esencialmente consiste o que comprende el poliol formulado y el agente de soplado definido aquí antes), junto con un componente isocianato, esto es, al menos dos corrientes; o un componente poliol (que esencialmente consiste o que comprende el poliol formulado definido aquí antes), un componente agente de soplado y un componente isocianato, esto es, al menos tres corrientes, en el que, por ejemplo, el poliol formulado y el componente agente de soplado se mezclan justo antes de su contacto con el componente isocianato) a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada durante un período de tiempo corto. Se pueden incluir si se desea corrientes adicionales para la introducción de diversos catalizadores y otros aditivos. La mezcla
 35 de corrientes se puede realizar con aparatos de alta o baja presión, una cabeza mezcladora con o sin una mezcladora estática para combinar las corrientes y depositar luego la mezcla de reacción sobre un sustrato. Este sustrato puede ser, por ejemplo, una capa similar o diferente de poliuretano o poliisocianurato, una cinta transportadora, una hoja fina de cobertura rígida o flexible hecha de hoja u otro material. Incluida otra capa de poliuretano o poliisocianurato similar o diferente que se transporta continua o discontinuamente, junto con una
 40 línea de producción, o directamente sobre una cinta transportadora. Un tipo de material incluido específicamente en el alcance de las realizaciones de la invención es una hoja de cobertura delgada de metal, por ejemplo hecha de acero opcionalmente revestido con un material adecuado tal como un poliéster o una resina epoxídica con el fin de ralentizar la formación de óxido.

- 45 En realizaciones alternativas, la mezcla de reacción se puede verter en un molde o distribuir mediante un dispositivo de distribución en un molde abierto o depositar simplemente en una zona a la que se destina, esto es, una aplicación in situ, tal como entre la pared interior y la exterior de una estructura. En el caso de depósito dentro de un molde sobre una hoja de cobertura, la mezcla se puede inyectar en un molde cerrado, con o sin ayuda de vacío para llenado de la cavidad. Tanto si se emplea un molde como si se emplea una línea de producción, típicamente se deba calentar el molde o la línea con el fin de facilitar el proceso de la reacción poliol-isocianato.

En general, tales aplicaciones pueden realizarse usando las técnicas conocidas de monogolpe de prepolímero o semiprepolímero usándolas junto con métodos convencionales de mezcla. La mezcla, al reaccionar, toma la forma del molde o se adhiere al sustrato para producir un polímero poliuretano o poliisocianurato de una estructura más o menos predefinida que luego se deja que cure in situ o en el molde, total o parcialmente. Entre las condiciones adecuadas para promover el curado del polímero figuran una temperatura de típicamente 20°C a 150°C, como puede ser de 35°C a 75°C, o de 40°C a 70°C. Las temperaturas de curado se pueden obtener calentado el molde, y/o se pueden obtener internamente a partir de las condiciones de reacción exotérmicas. Tales temperaturas usualmente permitirán extraer del molde el polímero suficientemente curado, cuando se usa el molde, o de la línea de producción, típicamente en 3 a 20 minutos y, más típicamente en 4 a 15 minutos después de mezclar los reactantes. Las condiciones de curado óptimas dependerán de los componentes particulares, incluidos catalizadores y cantidades usadas en la preparación del polímero y también del tamaño y la forma del artículo manufacturado.

El resultado puede ser una espuma rígida en forma de un desbaste, una pieza para moldeo, una cavidad rellena, incluidas, no limitativamente, un tubo o una pared aislada o una estructura de casco de buque, una espuma esparcida, una espuma espumada, o un producto laminar fabricado continua o discontinuamente, incluidos, no limitativamente un laminado o producto laminado formado con otros materiales, tales como un tablero de aglomerado, un tablero de cartón, plásticos, papel, metal o una combinación de los mismos. Ventajosamente las espumas preparadas de acuerdo con realizaciones de la presente invención pueden presentar una aptitud para ser procesados mejorada cuando se comparan con espumas de formulaciones y métodos de preparación que son similares excepto que las formulaciones no comprenden el polioli específico formulado en la presente invención. Tal como se usa aquí, el término "aptitud para ser procesado" se refiere a la capacidad de la espuma de exhibir defectos reducidos, que pueden incluir pero no son limitativos contracción y deformación. La mejor ventaja puede ser particularmente ventajosa cuando se usan realizaciones de la invención en la fabricación de paneles sandwich. Los paneles sándwich se pueden definir en algunas realizaciones, como que comprenden como mínimo una capa relativamente plana (esto es, una capa que tiene dos dimensiones relativamente grandes y una dimensión relativamente pequeña) de la espuma rígida, enfrentada en cada una de sus caras dimensionalmente mayores con al menos una capa por tal cara, de material rígido o flexible, tal como una hoja o una capa más gruesa de un metal u otro material que proporcione estructura. En ciertas realizaciones, tal capa sirve como sustrato durante la formación de la espuma.

Además, las espumas de poliisocianurato y poliuretano de realizaciones de la invención pueden exhibir propiedades de curado mejoradas, incluida resistencia a la compresión en verde mejorada. En las notas a pie de página de la Tabla 1 se describe el ensayo para determinar resistencia a la compresión en verde. Esta característica es particularmente ventajosa cuando las realizaciones de la invención se emplean para producir paneles sandwich aislados.

Se quiere que la descripción anterior sea general y que no incluya todas las posibles realizaciones de la invención. Análogamente, los ejemplos siguientes se presentan sólo a fines ilustrativos y no pretenden definir o limitar de alguna forma la invención. Los expertos en la técnica serán conscientes de que la consideración y reflexión de la presente memoria y/o la práctica de la invención permitirá identificar otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones. Entre tales realizaciones diferentes pueden figurar selección de componentes específicos y sus proporciones, condiciones de mezcla y reacción, recipientes, dispositivos organizativos, protocolos, comportamiento y selectividad, identificación de productos y subproductos, procesamiento posterior y su uso, similares; y los expertos en la técnica reconocerán que tales aspectos pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

Ejemplos

Entre los materiales empleados en los ejemplos y/o ejemplos comparativos figuran los siguientes, que se dan en orden alfabético.

CURITHANE 52 es glicina, sal N-[(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil]-N-metil monosódica en dietilenglicol, asequible de Air Products and Chemicals, Inc.

DABCO K15 es un octoato potásico en catalizador dietilenglicol, asequible de Air Products and Chemicals, Inc.

IP 585 es Polioli IP585, un polioxipropilen-polioxietilen polioli aromático, iniciado con resina (polioli de tipo Novolac), con un índice de hidroxilo de 195 mg de KOH/g, un peso equivalente de 286 y una funcionalidad media de 3,3, asequible de The Dow Chemical Company.

ES 2 584 986 T3

NIAX A-1 es 70% de bis(2-dimetil aminoetil)éter y 30% de catalizador dipropilenglicol, asequible de Momentive Performance Materials.

NIAX L-6633 es un tensiactivo basado en silicona, asequible de Momentive Performance Materials.

POLYCAT 8 es una N,N-dimetilciclohexilamina, asequible de Air Products and Chemicals, Inc.

- 5 Polyester 1 es un poliéster basado en ácido tereftálico, dietilenglicol y PEG200, y se hace como se describe en WO(2010/015642 y tiene un índice de hidroxilo de 240, una funcionalidad nominal de 2 y un peso equivalente de 234.

PEG 400 es polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 400.

TCPD es fosfato de tris(cloroisopropil)fosfato, asequible de Albemarle.

- 10 VORANATE M600, es un diisocianato de difenilmetano en bruto de alta viscosidad (viscosidad de aproximadamente 600 mPas a 25°C) asequible de The Dow Chemical Company.

VORANOL 280 es un poliol de alta funcionalidad (6,9) iniciado con sacarosa/glicerina, peso equivalente de aproximadamente 200, índice de OH 280 y un peso molecular numérico medio de 1402, asequible de The Dow Chemical Company.

- 15 VORANOL RN 482 es un polioxipropileno polieterpoliol iniciado con sorbitol, que tiene un índice de hidroxilo de 482, una funcionalidad nominal de 6 y un peso equivalente de 117, asequible de The Dow Chemical Company.

Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1

- 20 Se preparan dos polioles formulados, incluyendo los componentes listados en la Tabla 1 (las cantidades se dan en partes en peso). Primeramente se prepara un ldo de poliol mezclando los componentes del lado poliol. La mezcla se hace reaccionar luego con un isocianato (VORANATE^{MC} M600) y n-pen tano a un índice de 280 formando una espuma de subida libre. Las propiedades de curado se ensayan midiendo la resistencia a compresión en verde a los (4) minutos y los resultados se presentan en la Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2
LADO DE POLIOL			
Poliéster 1	20,23	43,95	45.2
IP 585	29,18	15	
VORANOL RN 482	9,73	13	
VORANOL 280			10.4
PEG 400	12,65		17,3
TCPD	21,13	21	20,57
CURITHANE 52	1,75	1.7	1.7
DABCO K15	1	1	0,76
NIAX A-1	0,56	0,58	
NIAX L-6633	3	3	3
POLYCAT 8			

ES 2 584 986 T3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2
LADO DE POLIOL			
Agua	0,77	0,77	0,77
Lado de polioliol, partes en total	100	100	100
Lado de polioliol, funcionalidad media*	2,9	2,8	2,3
VORANATE M600 por 100 partes de polioliol	168,5	170	159,6
Índice	280	280	280
n-pentano	12,1	12,1	11,7
Densidad subida libre	aprox.36	aprox 36	aprox 36
GCS ** (kPa)	150	145	110
<p>* Funcionalidad media basada en la combinación de Poliéster 1 (IP 585, VORANOL RN482 y PEG 400 para el Ejemplo 1 la combinación de Poliéster 1. IP 585 y VORANOL RN 482, para Ejemplo 2 y la combinación de Poliéster 1, VORANOL 280 y PEG 400 para el Ejemplo Comparativo 3</p> <p>**GCS (resistencia a compresión en verde). Esta es una medida de la espuma de subida libre producida dentro de una caja de madera (20x20x20 cm), sacada 2 minutos después de la iniciación de la reacción y puesta (perpendicularmente a la subida) en una pieza de madera de 5x5cm que descansa sobre la placa inferior de un instrumento Instron de 10 kN. La placa superior de Instron se mueve a 4 min para prensar .la espuma a una velocidad constante (20 mm por min) hacia el punto en que se incide la madera. El valor de GCS obtenido se expresa en kPa.</p>			

Se ve que el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 muestran un curado mejorado (ensayo GCS de resistencia a compresión)

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende:

(a) un polioliol formulado que comprende

5 (i) de 20 a 60% en peso de un poliésterpolioliol aromático que tiene un índice de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g, funcionalidad de como mínimo 2 y un componente ácido que comprende como mínimo 30% en peso de residuos de ácido ftálico o residuos de isómeros del mismo;

(ii) de 10 a 30% en peso de un poliéterpolioliol de tipo Novolac que tiene un índice de hidroxilo mayor que 100 mg de KOH/g y una funcionalidad de como mínimo 2,2, y

10 (iii) de 5 a 40 % en peso de un poliéterpolioliol que incluye un polioliol iniciado con sacarosa o sorbitol que tiene un índice de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad media de como mínimo 4;

estando basados todos los porcentajes en el peso del polioliol formulado completo y en el que los componentes (i), (ii) y (iii) se seleccionan de manera que el polioliol formulado entero tiene una funcionalidad media de como mínimo 2,4,

(b) un poliisocianato; y

15 (c) un agente de soplado:

de manera que el índice de isocianato es superior a 270.

2. La formulación de la reivindicación 1 en la que el poliésterpolioliol aromático se obtiene por transesterificación de residuos o chatarra,

20 3. La formulación de la reivindicación 1 en la que el poliésterpolioliol aromático tiene un índice de hidroxilo que varía de más de 50 mg de KOH/g a 400 mg de KOH/g.

4. La formulación de la reivindicación 3 en la que el índice de hidroxilo varía de 150 a 300.

5. La formulación de la reivindicación 1 en la que el poliésterpolioliol aromático tiene una gama de funcionalidad de 2 a 8.

6. Una espuma de poliuretano o poliisocianurato preparada a partir de la formulación de la reivindicación 1.

25 7. Un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende poner en contacto bajo condiciones de formación de espuma

(a) un polioliol formulado que comprende

30 (i) de 20 a 60% en peso de un poliésterpolioliol aromático que tiene un índice de hidroxilo mayor que 50 mg de

KOH/g, funcionalidad de como mínimo 2 y un componente ácido que comprende como mínimo 30% en peso de residuos de ácido ftálico o residuos de sus isómeros;

(ii) de 10 a 30% en peso de un poliéterpolioliol de tipo Novolac que tiene un índice de hidroxilo mayor que 100 mg de KOH/g y una funcionalidad de como mínimo 2,2, y

35 (iii) de 5 a 40 % en peso de un poliéterpolioliol que incluye un polioliol iniciado con sacarosa o sorbitol que tiene un índice de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad media de como mínimo 4;

estando basados todos los porcentajes en el peso del polioliol formulado completo y en el que los componentes (i), (ii) y (iii) se seleccionan de manera que el polioliol formulado entero tiene una funcionalidad media de como mínimo 2,4,

(b) un poliisocianato; y

40 (c) un agente de soplado:

a un índice de isocianato de más de 270, formando una espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato.

- 8.El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el poliol formulado, el poliisocianato y el agente de soplado se ponen en contacto como dos corrientes, tres corrientes o más de tres corrientes
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que las corrientes mixtas se esparcen o depositan sobre un sustrato.
- 5 10.El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el sustrato se selecciona entre el grupo consistente en una hoja frontal rígida, una hoja frontal flexible, una hoja de poliuretano o poliisocianurato similar o diferente, o una cinta transportadora.
- 11.El procedimiento de la reivindicación 10, en el que se forma un panel sándwich.
- 12.Una espuma de poliuretano o poliisocianurato formada por el procedimiento de la reivindicación 8.
- 10 13.La espuma de la reivindicación 12 en la que la espuma es una capa de un panel sandwich.
14. La espuma de la reivindicación 13 que además comprende como mínimo una hoja frontal flexible, como mínimo una capa de poliuretano o poliisocianurato similar o diferente, o una combinación de las mismas