

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 642**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/US2012/071069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO2013101682**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12821348 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2782955**

54 Título: **Espumas de polímero rígidas no basadas en isocianato por adición de carbono-Michael, y procedimientos de espumación**

30 Prioridad:

26.12.2011 US 201161580288 P

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

25.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JIN, XIN;
CRAIN, STEVEN, P.;
SCHUTTER, DEBORAH, A.;
PATANKAR, KSHITISH, K. y
SONNENSCHNEIN, MARK, F.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 642 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 polímero rígidas no basadas en isocianato por adición de carbono-Michael, y procedimientos de espumación

5 Esta invención se refiere a espumas poliméricas de baja densidad producidas en una reacción de adición de carbono-Michael.

10 Las espumas de poliuretano se utilizan muy ampliamente. Estas espumas se producen mezclando materiales precursores líquidos o de bajo punto de fusión, los cuales reaccionan simultáneamente y se expanden para formar una espuma polimérica. Los materiales precursores incluyen un compuesto terminado en isocianato y al menos un material reactivo con isocianato. El material reactivo con isocianato incluye típicamente alcohol, grupos amino primarios y/o amino secundarios.

15 Entre las ventajas de las espumas de poliuretano están su bajo coste, versatilidad y, en muchos casos, la capacidad de producir la espuma en el momento y lugar donde se necesita la espuma. En particular, las espumas de poliuretano están entre los pocos tipos que se pueden usar en procedimientos de pulverización. Los procedimientos de pulverización son cada vez más populares para producir espumas poliméricas en la industria de la construcción. Los métodos de pulverización son útiles, por ejemplo, para aplicar una espuma polimérica aislante y/o sellante en cavidades y aberturas, grietas y espacios en estructuras de edificios. Estos métodos son especialmente útiles cuando la cantidad de espuma polimérica que se necesita en cualquier punto en particular es pequeña, cuando la espuma polimérica es de forma irregular, en espacios de difícil acceso, o cuando los procedimientos de fabricación no permiten instalar una espuma hecha previamente de una manera económica y fácil. Los métodos de pulverización de espuma, también son útiles para aplicar de forma rápida espuma polimérica a grandes superficies tales como paredes, suelos, tejados y techos. Los métodos de pulverización de espuma, también son útiles en procedimientos continuos para producir productos tales como planchas y estratificados. En estos procedimientos continuos, la pulverización de espuma se suele aplicar a un sustrato, que puede ser poroso en algunos casos. El procedimiento de pulverización es especialmente útil cuando el sustrato es poroso, porque hay una tendencia a que los materiales traspasen el sustrato si se aplica en la espuma de un líquido.

20 El procedimiento de pulverización de espuma implica dispensar una formulación de espuma fluida presurizada a través de una boquilla sobre un sustrato donde se desea la espuma. La formulación de espuma luego se expande y cura formando una espuma rígida o semirígida después de ser aplicada. Mientras la formulación de espuma se expande ésta aumenta en volumen dentro del espacio en el cual se aplica.

25 Un problema de las espumas de pulverización de poliuretano es que contienen isocianatos. Pueden surgir problemas tras la exposición de los humanos y animales a los compuestos de isocianato. Por lo tanto, es deseable desarrollar un sistema de espuma polimérica en aerosol que contenga poco o nada de compuestos de isocianato.

30 El documento de patente de EE.UU. nº 7.919.540 describe una espuma rígida de baja densidad, cuya formación se basa en la química de carbono-Michael en lugar de la química de poliuretano. La invención del documento de patente US 7.919.540 es espuma que comprende el producto de reacción de uno o más compuestos de acrilato multifuncionales (aceptores de Michael) con uno o más donadores de Michael multifuncionales seleccionados de compuestos de aceto- o ciano-acetato o acetoacetamidas en presencia de una base y un agente de soplado. El procedimiento de fabricación de espuma que se describe en el documento de patente US 7.919.540 es un método de vertido en el lugar, en el que se forma una mezcla líquida que contiene un compuesto de poliácrlato, un compuesto de aceto- o ciano-acetato y un agente de soplado, después se mezcla con un catalizador y se vierte en una cavidad para producir una espuma polimérica. Las mezclas líquidas descritas en el documento de patente US 7.919.540 no son fácilmente adaptables a un procedimiento de pulverización, y no producen espumas poliméricas de muy baja densidad (inferior a 40 kg/m³).

35 El documento de patente US 2008/0281006 A1 describe espumas en aerosol formadas usando la polimerización de adición de Michael y describe composiciones que comprenden un aceptor de Michael multifuncional, un donador de Michael multifuncional, un catalizador, un agente de soplado y un tensioactivo, en donde dichas composiciones se mezclan, bombean a una pistola de aplicación para proporcionar la espuma.

40 El avance en la técnica de espuma en aerosol se lograría mediante el desarrollo de un sistema de espuma polimérica en aerosol que no requiera compuestos que contengan isocianato, pero que aún sea adecuado para aplicaciones de pulverización, especialmente para producir espumas proyectadas de baja densidad, y aún más especialmente para producir espumas que también tengan resistencias a la compresión específicas de al menos 3,5 kN • m/kg y/o tengan principalmente celdas cerradas con un tamaño de celda pequeño.

45 En un aspecto, esta invención es un procedimiento para producir espuma polimérica, que comprende las etapas de formar una mezcla de reacción al menos parcialmente expandida combinando, a una temperatura de al menos 10°C, (1) un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael multifuncional por molécula con (2) un donador de carbono-Michael multifuncional en presencia de (3) un tensioactivo, (4) un catalizador de reacción de carbono-Michael y (5) una composición de agente de

soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C,

dispensar la mezcla de reacción parcialmente expandida y

5 curar la mezcla de reacción dispensada para formar un espuma polimérica, en donde la mezcla de reacción al menos parcialmente expandida se forma al:

10 (a) formar un componente del lado A presurizado que comprende un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael multifuncional por molécula y, disuelta en el componente del lado A, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C; en donde, el componente del lado A tiene una viscosidad de Brookfield de 2,5 Pa.s (2.500 centipoises) o menos a 25°C;

15 (a) formar por separado un componente del lado B presurizado que comprende un donador de carbono-Michael multifuncional, un tensioactivo y, disuelta en el componente del lado B, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C; en donde, el componente del lado B tiene una viscosidad de Brookfield a 25°C de 0,2 a 5 veces la del componente del lado A pero no superior a 2,5 Pa.s (2.500 centipoises);

(c) despresurizar por separado el componente del lado A presurizado y el componente del lado B presurizado de tal modo que, tanto el componente del lado A como el componente del lado B se expandan al menos parcialmente debido a la expansión del agente de soplado; y

20 (d) combinar el componente del lado A al menos parcialmente expandido y el componente del lado B al menos parcialmente expandido, en presencia de un catalizador de reacción de carbono-Michael para formar una mezcla de reacción.

En otro aspecto, esta invención es un sistema de espuma polimérica en aerosol, que comprende:

25 (a) formar un componente del lado A que comprende un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael por molécula y, disuelta en el componente del lado A, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C; en donde, el componente del lado A tiene una viscosidad de Brookfield de 2,5 Pa.s (2.500 centipoises) o menos a 25°C;

30 (a) un componente del lado B separado que comprende un donador de carbono-Michael multifuncional, un tensioactivo y, disuelta en el componente del lado B, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C; en donde, el componente del lado B tiene una viscosidad de Brookfield a 25°C de 0,2 a 5 veces la del componente del lado A pero no superior a 2,5 Pa.s (2.500 centipoises); y

(c) un catalizador de reacción de carbono-Michael.

35 La invención proporciona un procedimiento de espumación y sistema no basado en isocianato que es adecuado para usar en procedimientos de espuma en aerosol. El sistema se dispensa fácilmente por pulverización u otros métodos y, cuando se dispensa, puede producir fácilmente espuma que tiene una densidad de 40 kg/m³ o menos. Las espumas suelen tener resistencias a la compresión específicas de 3,5 kN • m/kg o mayor, con frecuencia mayor que 5,0 kN • m/kg, al tiempo que tienen celdas mayormente cerradas, típicamente de 600µm o menos de tamaño, y en cierta realización de 400µm o menos o incluso de 200 µm o menos de tamaño.

40 Para los fines de esta invención, un "aceptor de Michael multifuncional" es un compuesto que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael por molécula. Por "funcionalidad de aceptor de Michael", se entiende un alqueno activado que tiene un doble o triple enlace carbono-carbono alifático en alfa respecto a un carbonilo (un grupo "enona") o, menos preferiblemente, un grupo nitro. El aceptor de Michael multifuncional tiene al menos dos, preferiblemente de 2 a 10, más preferiblemente de 2 a 6 y aún más preferiblemente de 2 a 4 funcionalidades de aceptor de Michael. Los aceptores de Michael que contienen enona preferidos incluyen compuestos que contienen dos o más residuos de (met)acrilato. Los aceptores de Michael multifuncionales preferidos incluyen compuestos que tienen dos o más grupos (met)acrilato éster o (met)acrilato amida.

50 El o los aceptores de Michael multifuncionales pueden tener un peso medio equivalente por funcionalidad de aceptor de Michael de 85 a 3.000 o más. En algunas realizaciones, este peso medio equivalente puede ser de 100 a 1.000. Cuando se produce una espuma rígida, el peso medio equivalente por funcionalidad de aceptor de Michael puede ser de 100 a 500 o más preferiblemente de 100 a 300.

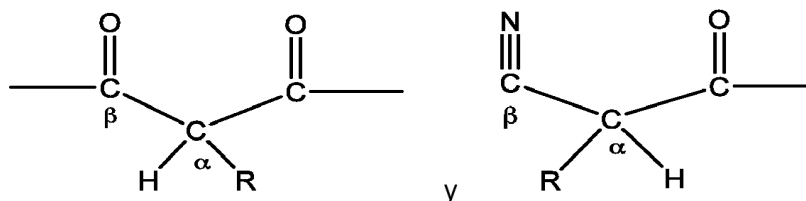
Los ejemplos de compuestos de aceptor de Michael multifuncional incluyen, por ejemplo, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de

5 tripropilenglicol, diacrilato de ciclohexano dimetanol, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, oligómero de poliéster acrilado, diacrilato de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol A acrilado, diacrilato de bisfenol A etoxilado, triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, un oligómero de uretano acrilado y similares. Son también

10 En algunas realizaciones, está presente una mezcla de compuestos de aceptor de Michael multifuncional. Dicha mezcla puede incluir, por ejemplo, hasta 50% en peso de uno o más compuestos de aceptor de Michael difuncional, y al menos 50% en peso de uno o más compuestos de aceptor de Michael de funcionalidad superior. Dicha mezcla de compuestos de aceptor de Michael puede contener de 10 a 50%, preferiblemente de 15 a 40%, más preferiblemente de 15 a 35% y aún más preferiblemente de 18 a 35% en peso de compuestos de aceptor de Michael difuncional, siendo el resto compuestos de aceptor de Michael trifuncional o de funcionalidad superior. Una mezcla especialmente preferida es una mezcla de un compuesto de aceptor de Michael difuncional con uno o más compuestos de aceptor de Michael tetrafuncional y/o hexafuncional, en la que los materiales difuncionales constituyen de 18 a 35% en peso de la mezcla.

15 Para los fines de esta invención, un "donador de carbono-Michael multifuncional" es un material que contiene una o más funcionalidades de donador de carbono-Michael y que puede reaccionar con dos o más funcionalidades de aceptor de carbono-Michael para formar un enlace carbono-carbono para cada una de las funcionalidades de aceptor de carbono-Michael. Las funcionalidades de donador de Michael para los fines de esta invención son grupos que, en presencia de un catalizador de reacción de carbono-Michael, forman un carbanión que reacciona con el

20 doble o triple enlace carbono-carbono de un grupo aceptor de Michael para formar un enlace carbono-carbono al grupo aceptor de Michael. Las funcionalidades de donador de Michael adecuadas incluyen dos o más restos β -diceto y β -cianoceto, es decir, restos representados por las estructuras:



25 respectivamente. Entre los donadores de carbono Michael adecuados que tienen restos β -diceto están compuestos que contienen uno o más grupos acetoacetato éster, acetoacetamida, y/o malonato de mono- o diéster. Entre los donadores de carbono Michael adecuados que tienen restos β -cianoceto están los compuestos que contienen uno o más grupos cianoacetato éster y/o cianoacetamida.

30 Algunas funcionalidades de donador de carbono-Michael pueden reaccionar difuncionalmente con funcionalidades de aceptor de carbono-Michael. Los ejemplos de dichas funcionalidades incluyen restos de β -diceto y β -cianoceto tales como los que tienen las estructuras anteriores, en las que R es hidrógeno. En ese caso, tan solo es necesario que una funcionalidad de donador de carbono-Michael esté presente en el donador de carbono-Michael multifuncional. Si la funcionalidad de donador de carbono-Michael es capaz únicamente de reaccionar con una sola

35 funcionalidad de aceptor de carbono-Michael (como es el caso cuando R es diferente a hidrógeno en las estructuras posteriores), el donador de carbono-Michael necesita tener al menos dos funcionalidades de donador de carbono-Michael por molécula. En cualquier caso, el donador de carbono Michael multifuncional puede tener de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6 y más preferiblemente de 2 a 4 funcionalidades de donador de carbono Michael por molécula.

40 Los ejemplos de donadores de carbono-Michael multifuncionales útiles incluyen acetoacetato ésteres, cianoacetato ésteres y ésteres de ácido malónico de alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, poli(propilenglicol), poli(etilenglicol), ciclohexanodimetanol, trimetilol propano, trietilol propano, pentaeritritol, glicerina, glicerol, dipentaeritritol, di-trimetilolpropano, glucosa, isosorbida, butil etil propanodiol y similares. Son también útiles los poliéteres, poliésteres o poliésteramidas con funcionalidad acetoacetato o con funcionalidad cianoacetato.

45 El o los donadores de Michael multifuncionales pueden tener un peso medio equivalente por funcionalidad de donador de Michael de 85 a 3.000 o más. En algunas realizaciones, este peso medio equivalente puede ser de 100 a 1.000. Cuando se produce una espuma rígida, el peso medio equivalente por funcionalidad de donador de Michael puede ser de 100 a 500 o más preferiblemente de 100 a 300.

50 Los ejemplos adicionales de donadores de carbono-Michael multifuncionales incluyen acetoacetamidas y cianoacetamidas de compuestos amina que tienen dos o más átomos de hidrógeno tales como etilendiamina, trietilendiamina, tetraetilendiamina, piperazina, isoforóndiamina, hexametilendiamina, 1,4-butanodiamina,

dietiltoluendiamina, fenilendiamina, diversas poliaminas poliméricas, y similares. Son también útiles los poliéteres, poliésteres o poliesteramidas con funcionalidad acetoacetamida o con funcionalidad cianoacetamida.

5 Las cantidades de compuestos de aceptor de Michael y de donador de carbono-Michael se seleccionan preferiblemente para proporcionar al menos un mol de funcionalidad(es) de aceptor de Michael por mol de funcionalidades de donador de carbono-Michael. Esta relación es preferiblemente no mayor que 3 moles de funcionalidades de aceptor de Michael por mol de funcionalidades de donador de carbono-Michael multifuncionales, particularmente en el caso en el que el donador de carbono-Michael reacciona difuncionalmente con el aceptor de carbono-Michael. Una relación preferida es de 1,2 a 2,5:1 y una relación aún más preferida es de 1,4 a 2,1:1.

10 El tensioactivo es un material que estabiliza las burbujas de gas que se forman a medida que la composición de agente de soplado se expande, y ayuda a evitar que las burbujas de gas se colapsen hasta que el polímero se haya curado. Los tensioactivos deseables incluyen óxidos de polialquileño y agentes interfaciales basados en silicona. Los óxidos de polialquileño comprenden copolímeros aleatorios o de bloques de óxidos de etileno y propileno u óxidos de etileno y butileno. Un tensioactivo deseable es un tensioactivo orgánico tribloque de óxido de polietileno-co-óxido de butileno con peso equivalente de aproximadamente 3.400 y viscosidad nominal de aproximadamente 3,3 Pa.s (3.300 centipoises) comercializado bajo el nombre comercial VORASURF™ 504 (The Dow Chemical Company). Los ejemplos de tensioactivos de organosilicona útiles incluyen copolímeros de polisiloxano/poliéter tales como Tegostab™ (Evonik Industries), B-8462 and B8469, tensioactivo DABCO™ DC-198 (Air Products and Chemicals), y tensioactivo Niax™ L-5614 (Momentive Performance Products).

20 La concentración de tensioactivo puede variar desde cero hasta 5% del peso total del sistema. El tensioactivo se puede premezclar en un componente del lado A que contiene el o los compuestos de aceptor de Michael multifuncional, un componente del lado B que contiene el compuesto de donador de Michael multifuncional, o en ambos. Deseablemente, la concentración de tensioactivo es de al menos 0,1 por ciento en peso del sistema total, preferiblemente de al menos 0,5% en peso o más, aún más preferiblemente de 1,25% en peso o más, hasta 5,0% en peso, más preferiblemente hasta 2,5% en peso.

25 La composición de agente de soplado incluye al menos un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición (a una presión de una atmósfera) en el intervalo de -40°C a +100°C.

30 En ciertas realizaciones, la composición de agente de soplado contiene al menos un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C to +10°C. Son preferidos los hidrocarburos, alquiléteres, fluorocarbonos, hidrofluoro olefinas e hidrofluorocarbonos que tienen temperaturas de ebullición dentro de este intervalo. Los ejemplos de dichos agentes de soplado incluyen propano, isobuteno, n-butano, dimetiléter, R-32, R-125, R-152a, R-227ea, R-236fa, R-142b, R-134a, perfluorobutano, perfluoropropano, R-1234yf de DuPont, R-1234ze (Honeywell) o mezclas tales como Suva™ 407C (DuPont) una mezcla de R-32, R-125 y R-134a, siendo R-134a un tipo preferido.

35 En otras realizaciones, la composición de agente de soplado incluye (en lugar de, o además de, un agente de soplado como se acaba de describir), un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición (a una presión de 1 atmósfera) superior a 10°C y hasta 100°C, preferiblemente hasta 70°C, y especialmente de 15°C a 70°C. Cuando se usa junto con un agente de soplado de bajo punto de ebullición, la presencia de este agente de soplado de mayor punto de ebullición suele permitir que la espuma siga expandiéndose después de la expansión inicial que es causada por el primer agente de soplado de bajo punto de ebullición. El agente de soplado de alto punto de ebullición requiere típicamente una temperatura elevada para volatilizar y expandir. La temperatura elevada se puede suministrar a través de calor aplicado, pero suele deberse al calor generado por la reacción exotérmica del aceptor de Michael multifuncional con el donador de Michael. Como antes, son preferidos los hidrocarburos, alquiléteres, fluorocarbonos, hidrofluoro olefinas e hidrofluorocarbonos que tienen temperatura de ebullición dentro de este intervalo. Los ejemplos de dichos segundos agentes de soplado incluyen, por ejemplo, n-pentano, 1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (R-245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, perfluoropentano, R-1233zd™ de Honeywell, R-1336mzz de DuPont, mezclas de los mismos, mezclas de materiales de bajo y alto punto de ebullición tales como Solkane™ 365/227 de Solvay, y similares, siendo R-245fa un tipo preferido en combinación con R-134a.

50 La composición de agente de soplado constituirá típicamente de 5 a 35% en peso del peso total del sistema. Una cantidad preferida es de 8 a 30% y una cantidad aún más preferida es de 12 a 25%. El o los agentes de soplado que tienen una temperatura de ebullición de -40°C a +10°C, preferiblemente de -40°C a 0°C preferiblemente constituyen por sí mismos al menos 5% en peso del sistema. El agente de soplado de mayor punto de ebullición, si está presente, constituye preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 3 a 8% del peso total del sistema. En ciertas realizaciones de la invención, la composición de agente de soplado se premezcla en un componente del lado A que incluye el o los compuestos de aceptor de Michael multifuncional. En otras realizaciones, la composición de agente de soplado se premezcla en un componente del lado B que incluye el o los compuestos de donador de carbono-Michael multifuncional. En otras realizaciones más, una parte de la composición de agente de soplado se premezcla en un componente del lado A que incluye el compuesto de aceptor de Michael multifuncional, y otra parte de la composición de agente de soplado se premezcla en un componente del lado B que incluye el o los compuestos de donador de carbono-Michael multifuncional. Cualquier composición de agente de soplado que se premezcla en el

componente del lado A debe ser soluble en el mismo. Cualquier composición de agente de soplado que se premezcla en el componente del lado B debe ser soluble en el mismo.

Los catalizadores de reacción de carbono-Michael incluyen compuestos básicos tales como los descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2005-0081994. Entre los catalizadores de reacción útiles se incluyen compuestos de amina terciaria, compuestos de amidina, hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de metal alcalino, alcóxidos de metal alcalino, acetilacetatos de metal alcalino, acetilacetatos de amonio cuaternario y similares. Suelen ser preferidos los compuestos de amina terciaria y de amidina. Algunos compuestos de amidina adecuados incluyen, por ejemplo, guanidina y compuestos de amidina cíclicos tales como, por ejemplo, N,N,N',N'-tetrametilguanidina (TMG), 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBE). Entre los compuestos de amonio adecuados están, por ejemplo, hidróxidos de amonio cuaternario tales como, por ejemplo, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, e hidróxido de tetraoctilamonio. Algunos compuestos de amina adecuados son, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil) éter, bis(2-dimetilaminoetil) éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodiol)bis, trietilendiamina, pentametil dietil triamina, dimetil ciclohexil amina, N-cetil-N,N-dimetil amina, N-coco-morfolina, N,N-dimetilaminometil-N-metil etanol amina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil bis(aminoetil) éter, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, (N,N-dimetil) amino-etoxi etanol, N,N,N',N'-tetrametil hexano diamina, N,N-dimorfolinodietil éter, N-metil imidazol, dimetil aminopropil dipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilamino bis (propilamina), (dimetil(aminoetoxietil))((dimetilamina)etil)éter, tris(dimetilamino propil) amina, dicitlohexil metil amina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil) amina, 1,2-etileno piperidina y metil-hidroxietil piperazina.

Una cantidad catalítica del catalizador de reacción de carbono-Michael está presente durante la etapa de curado. Una cantidad adecuada es de 0,01 a 1, preferiblemente de 0,1 a 0,5 y preferiblemente de 0,1 a 0,25 moles de catalizador de reacción de carbono-Michael por equivalente de funcionalidades de donador de carbono-Michael, aunque las cantidades óptimas en cualquier caso específico pueden depender del catalizador particular. Ciertos catalizadores de amina y de amidina pueden tender a aumentar significativamente la viscosidad del componente del lado B si están presentes en el mismo, en cantidades superiores a aproximadamente 0,25 moles de catalizador por equivalente de donador de carbono-Michael multifuncional.

La mezcla de reacción puede contener ingredientes opcionales tales como uno o más plastificantes, una o más cargas, uno o más colorantes, uno o más conservantes, uno o más enmascaradores de malos olores, uno o más retardantes de llamas, uno o más biocidas, uno o más antioxidantes, uno o más estabilizantes UV, uno o más agentes antiestáticos, uno o más nucleadores de celdas de espuma, y similares.

Los retardantes de llamas útiles incluyen tipos bromados, tipos que contienen fósforo, y combinaciones de los mismos. Entre los retardantes de llamas bromados útiles están un diéster/éter de tetrabromoftalato diol tal como el comercializado por Albemarle Corporation como Saytex™ RB79 o el comercializado por Chemtura Corporation como PHT-4-diol, tetrabromobisfenol A, poliestireno bromado, polímeros de estireno-butadieno bromados, resinas epoxi bromadas, alcanos bromados tal como 1-bromopropano, un polímero bromado tal como el comercializado por Chemtura como Emerald 3000, o monómero acrílico bromado o polímero de los mismos.

Entre los retardantes de llamas que contienen fósforo útiles están diversos compuestos de fosfinato, fosfato y fosfonato tales como fosfinato de dietil aluminio, fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de trietilo, poli(m-fenileno metilfosfonato), fosfato de etil etileno oligomérico, resorcinol bis(fosfato de difenilo) y bisfenol A bis(fosfato de difenilo).

Se ha descubierto que el rendimiento de la espuma en ensayos de resistencia a la combustión se correlaciona con la temperatura de transición vítrea cuando está presente un retardante de llamas. Las espumas con retardantes de llamas que tienen temperaturas de transición vítrea por debajo de aproximadamente 80°C tienden a comportarse peor en esos ensayos de resistencia a la combustión que cuando la espuma tiene una temperatura de transición vítrea de 80°C o superior. Por lo tanto, en realizaciones preferidas, la espuma de la invención contiene al menos un retardante de llamas que contiene fósforo y/o bromuro y tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 80°C. El retardante de llamas puede proporcionar la espuma con al menos 0,5%, preferiblemente de 0,75 a 5% en peso de fósforo y/o de 1 a 10%, preferiblemente de 2 a 7% en peso de bromuro.

La mezcla de reacción debería contener no más de 0,25% en peso de compuestos de isocianato, y preferiblemente está desprovista de los mismos.

En un aspecto particular, esta invención es un sistema de espuma polimérica en aerosol, que comprende:

(a) formar un componente del lado A que comprende un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael por molécula y, disuelta en el componente del lado A, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +10°C; en donde, el componente del lado A tiene una viscosidad de Brookfield de 2,5 Pa.s (2.500 centipoises) o menos a 25°C;

(a) un componente del lado B separado que comprende un donador de carbono-Michael multifuncional, un tensioactivo y, disuelta en el componente del lado B, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +10°C; en donde, el componente del lado B tiene una viscosidad de Brookfield a 25°C de 0,2 a 5 veces la del componente del lado A pero no superior a 2,5 Pa.s (2.500 centipoises); y

(c) un catalizador de reacción de carbono-Michael.

En realizaciones específicas del sistema de espuma en aerosol se caracterizan por tener las siguientes características, las cuales pueden estar presentes individualmente o en cualquier combinación de dos o más:

A. Cada uno de los componentes del lado A y del lado B que se presurizan, especialmente en donde cada uno de los componentes del lado A y del lado B se presurizan con un gas propelente que tiene una solubilidad inferior a 3.000 partes en peso por millón de partes en peso del componente respectivo.

B. El aceptor de Michael multifuncional es un poliacrilato y el donador de Michael multifuncional es al menos un compuesto que contiene uno o más grupos β -diceto o β -cianoceto.

C. El donador de carbono-Michael multifuncional contiene dos o más grupos acetoacetato, cianoacetato, acetoacetamida o malonato.

D. El aceptor de Michael multifuncional es una mezcla de al menos un compuesto de acrilato difuncional y al menos un compuesto de acrilato tetrafuncional.

E. El donador de Michael multifuncional contiene dos o más grupos acetoacetato.

F. El agente de soplado en uno o en ambos, componente del lado A y componente del lado B, contienen además al menos un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición por encima de 10 grados centígrados y por debajo de 70 grados centígrados.

G. El tensioactivo en el componente del lado B es un tensioactivo de silicona.

H. El componente del lado A incluye un tensioactivo.

I. El componente del lado A tiene una viscosidad de Brookfield de 1 Pa.s (1.000 cPs) o menos.

J. Al menos un compuesto que contiene fósforo, al menos un compuesto que contiene bromuro, o ambos, están presentes en el componente del lado A, en el componente del lado B, o en ambos, los componentes del lado A y del lado B.

K. El catalizador de reacción de carbono-Michael está presente en el componente del lado A, en el componente del lado B, o tanto en el componente del lado A como del lado B.

L. El catalizador de reacción de carbono-Michael es un compuesto de amina terciaria.

La espuma polimérica se produce de acuerdo con un aspecto de la invención formando una mezcla de reacción al menos parcialmente expandida combinando, a una temperatura de al menos 10°C, (1) un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael por molécula con (2) un donador de carbono-Michael multifuncional en presencia de (3) un tensioactivo, (4) un catalizador de reacción de carbono-Michael y (5) una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo -40°C to +10°C, dispensando la mezcla de reacción parcialmente expandida y curando la mezcla de reacción dispensada para formar una espuma de polímero.

La mezcla de reacción parcialmente expandida se puede preparar de diversas maneras. En una realización, el aceptor de Michael multifuncional y el donador de carbono-Michael multifuncional se juntan en presencia de un tensioactivo, catalizador y composición de agente de soplado, y después se expande parcialmente, se dispensa y luego se cura. En esta realización, el tensioactivo, el catalizador y/o la composición de agente de soplado se puede premezclar, o bien con el aceptor de Michael multifuncional (para formar un componente del lado A formulado) o bien con el donador de carbono-Michael multifuncional (para formar un componente del lado B formulado), o en cada uno de ellos, antes de juntar el aceptor de Michael y el donador de carbono-Michael. Tanto el aceptor de Michael multifuncional como el donador de carbono-Michael multifuncional puede cada uno expandirse al menos parcialmente antes de juntarlos. De forma alternativa, la expansión puede no ocurrir hasta después de combinar el aceptor de Michael y el donador de carbono-Michael.

La expansión parcial o completa se logra convenientemente a través del ajuste de las condiciones de temperatura y presión de tal modo que al menos algo del componente de agente de soplado forme un gas. Preferiblemente, la temperatura durante la etapa de expansión es de al menos 10°C y puede ser tan alta como de 100°C. Una temperatura preferida es de 20 a 50°C y una temperatura aún más preferida es de 20 a 40°C. El componente de agente de soplado, ya sea añadido como una corriente separada o formulado en el componente del lado A y/o del

lado B, se presuriza típicamente para mantenerlo como un líquido hasta el momento en que se desea la expansión (de la mezcla de reacción o componentes del lado A o del lado B, según sea el caso), momento en el cual, el componente de agente de soplado se despresuriza para permitir que algo o todo de éste se volatilice y realice la expansión.

- 5 La expansión forma una mezcla de reacción espumosa en la que están atrapadas las burbujas de gas. La densidad de la mezcla de reacción espumosa que se forma es generalmente inferior a 700 kg/m^3 , preferiblemente inferior a 500 kg/m^3 y más típicamente inferior a 250 kg/m^3 . La densidad de la espuma puede ser tan baja como de 100 kg/m^3 , tan baja como de 50 kg/m^3 , tan baja como de 25 kg/m^3 , o incluso más baja.

- 10 El procedimiento se puede realizar de forma continua, combinando continuamente el aceptor de Michael multifuncional y el donador de carbono-Michael multifuncional en presencia de los otros ingredientes (que se pueden premezclar en cualquiera o en ambos, el aceptor de Michael y el donador de carbono-Michael) a una temperatura superior a 10°C y dispensando continuamente la mezcla de reacción al menos parcialmente expandida resultante en un sustrato. El sustrato en dichos casos puede ser, por ejemplo, una película polimérica, papel Kraft, película polimérica metalizada, película metálica, madera contrachapada u otros productos de madera, cartón, estera de fibra (que incluye, por ejemplo, una estera de mechas continuas, fibras tejidas, o fibras no tejidas), y similares. Dicho procedimiento continuo es útil para producir productos en planchas de espuma que pueden tener un espesor, por ejemplo, de 12 a 150 mm, especialmente de 25 a 150 mm.

La etapa de combinación se puede realizar usando cualquier equipo de mezclado adecuado, que incluye equipo de mezclado estático, equipo de mezclado de impacto, u otro equipo de mezclado adecuado.

- 20 La etapa de curado es exotérmica y se desarrolla típicamente de manera espontánea a temperatura ambiente o ligeramente elevada (hasta 50°C). Por lo tanto, normalmente no es necesario aplicar calor a la mezcla de reacción para efectuar el curado. Sin embargo, se puede aplicar calor si se quiere un curado más rápido. Se pueden usar temperaturas de curado de hasta 100°C o más. El curado a un estado libre de pegajosidad tiene lugar generalmente en cuestión de pocos minutos.

- 25 Un procedimiento de espumación preferido incluye las siguientes etapas:

- 30 (a) formar un componente del lado A presurizado que comprende un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael por molécula y, disuelta en el componente del lado A, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a $+100^\circ\text{C}$; en donde, el componente del lado A tiene una viscosidad de Brookfield de 2,5 Pa.s (2.500 centipoises) o menos a 25°C ;

- 35 (a) formar por separado un componente del lado B presurizado que comprende un donador de carbono-Michael multifuncional, un tensoactivo y, disuelta en el componente del lado B, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a $+100^\circ\text{C}$; en donde, el componente del lado B tiene una viscosidad de Brookfield a 25°C de 0,2 a 5 veces la del componente del lado A pero no superior a 2,5 Pa.s (2.500 centipoises);

(c) despresurizar por separado el componente del lado A presurizado y el componente del lado B presurizado de tal modo que tanto el componente del lado A como el componente del lado B se expandan al menos parcialmente debido a la expansión del agente de soplado;

- 40 (d) combinar el componente del lado A al menos parcialmente expandido y el componente del lado B al menos parcialmente expandido, en presencia de un catalizador de reacción de carbono-Michael para formar una mezcla de reacción; y

(e) curar la mezcla de reacción para formar la espuma polimérica.

- 45 En las etapas (a) y (b), el componente del lado A y el componente del lado B se presurizan suficientemente para mantener la composición de agente de soplado como un líquido que es, en cada caso, disuelto en el componente respectivo (aunque una pequeña cantidad del mismo puede estar presente como un vapor en cualquier espacio de cabeza como puede existir en el recipiente que contiene el componente del lado A y del lado B presurizados). Una presión mayor que la mínimamente necesaria se puede aplicar en las etapas (a) y/o (b) como, por ejemplo, en el caso donde la presión aplicada suministra fuerza para dispensar el o los componentes desde su recipiente en la etapa (c). La presión requerida se puede aplicar de forma mecánica. En ciertas aplicaciones, tales como
- 50 aplicaciones de pulverización, la presión requerida se suministra encerrando el componente del lado A o del lado B en un recipiente cerrado que se presuriza con gas propelente. El gas propelente es típicamente un material que (1) es un gas en las condiciones de la etapas (a) o (b), según sea el caso, y (2) no es reactivo con el componente del lado A o el componente del lado B, según sea el caso, en las condiciones presentes en la etapa (a). Éste también tiene preferiblemente (3) una solubilidad a 25°C inferior a 3.000 partes en peso por millón de partes en peso en el
- 55 componente respectivo. Los ejemplos de gases propelentes adecuados incluyen aire, nitrógeno, argón, helio, y similares.

En las etapas (a) y (b), la presión a la que se presurizan los componentes del lado A y del lado B respectivos puede ser, por ejemplo, de al menos 340 kiloPascuales de presión manométrica (kPag), al menos 500 kPag o, más preferiblemente, al menos 650 kPag. Se puede usar cualquier presión mayor, pero es usualmente innecesario presurizar los componentes a presiones superiores a 2.000 kPag, y un límite superior preferido es 1.400 kPag y un límite superior aún más preferido es 1.000 kPag. Los componentes del lado A y del lado B no tienen que ser presurizados a la misma presión.

En la etapa (c) el componente del lado A presurizado y el componente del lado B presurizado se despresurizan por separado. Esto se puede realizar simplemente liberando la presión en los recipientes respectivos y dejando que los componentes se expandan al menos parcialmente dentro de sus recipientes respectivos. Una manera más preferida de llevar a cabo la etapa (c) es expulsar los componentes de su recipiente al interior de un área de menor presión. La menor presión es lo suficientemente baja como para que al menos el agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición de -40°C a 10°C se volatilice y al menos expanda parcialmente los componentes respectivos. La presión reducida es comúnmente presión atmosférica, aunque puede ser subatmosférica y en algún caso puede incluso ser algo superatmosférica.

La temperatura durante la etapa (c) debe ser mayor que $+10^{\circ}\text{C}$, y puede ser tanto como 100°C . Una temperatura preferida es de 20 a 50°C y una temperatura aún más preferida es de 20 a 40°C .

Al despresurizar los componentes del lado A y del lado B en la etapa (c), cada uno se expande al menos parcialmente debido a la expansión del agente de soplado. La expansión que tiene lugar durante esta etapa forma, en cada caso, un líquido espumoso en el que las burbujas de gas están atrapadas en un líquido de dos fases. Las densidades de cada espuma o espumas separadas que se forman son generalmente inferiores a 700 kg/m^3 , preferiblemente inferiores a 500 kg/m^3 y más típicamente inferiores a 250 kg/m^3 . Las densidades de la espuma pueden ser tan baja como de 100 kg/m^3 , tan baja como de 50 kg/m^3 , tan baja como de 25 kg/m^3 , o incluso más baja.

En la etapa (d), el componente del lado A al menos parcialmente expandido y el componente del lado B al menos parcialmente expandido formados en la etapa (c) se combinan en presencia de un catalizador de reacción de carbono-Michael para formar una mezcla de reacción. El catalizador de reacción de carbono-Michael preferiblemente está presente, o bien en el componente del lado A presurizado o bien en el componente del lado B presurizado, o en ambos, aunque es posible introducir el catalizador de reacción de carbono-Michael como una corriente separada durante la etapa (d). Si se introduce como una corriente separada, el catalizador de reacción de carbono-Michael se puede disolver en un vehículo, que puede ser, por ejemplo, más del aceptor de Michael multifuncional o más del donador de Michael multifuncional. Se suele preferir incorporar el catalizador de reacción en el componente del lado B. En algunos casos, la presencia del catalizador de reacción de carbono-Michael en el componente del lado A puede producir alguna pérdida en la estabilidad de almacenamiento, y por lo tanto se prefiere excluir el catalizador del componente del lado A, especialmente si el componente del lado A es para almacenar durante largos períodos de tiempo antes de usar.

Un componente del lado A está formulado preferiblemente para que tenga una viscosidad de Brookfield no mayor que 2,5 Pa.s (2.500 cps) a 25°C . El componente del lado A tiene preferiblemente una viscosidad de Brookfield no mayor que 1 Pa.s (1.000 cps), más preferiblemente no mayor que 0,75 Pa.s (750 cps), y aún más preferiblemente no mayor que 0,5 Pa.s (500 cps), de nuevo a 25°C . La viscosidad de Brookfield se mide de manera conveniente usando un husillo n° 31 a 50 rpm.

Un componente del lado A para usar en el procedimiento preferido contendrá típicamente de 5 a 35% en peso de la composición de agente de soplado. Una cantidad preferida es de 8 a 30% y una cantidad aún más preferida es de 12 a 25%. El componente del lado A contiene preferiblemente al menos 5% en peso del o de los agentes de soplado solubles que tienen una temperatura de ebullición de -40°C a $+10^{\circ}\text{C}$. El agente de soplado de mayor punto de ebullición, si está presente, constituye preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 3 a 8% del peso del componente del lado A.

Un componente del lado B está formulado preferiblemente para tener una viscosidad de Brookfield a 25°C de 0,2 a 5 veces la del componente del lado A, pero no más de 2,5 Pa.s (2.500 cps). Se prefiere una viscosidad de Brookfield del componente del lado B no sea mayor que 1 Pa.s (1.000 cps), más preferiblemente no mayor que 0,75 Pa.s (750 cps), y aún más preferiblemente no mayor que 0,5 Pa.s (500 cps), a 25°C .

Un componente del lado B para usar en el procedimiento preferido contendrá típicamente de 5 a 35% en peso de la composición de agente de soplado. Una cantidad preferida es de 8 a 30% y una cantidad aún más preferida es de 12 a 25%. El componente del lado B contiene preferiblemente al menos 5% en peso del o de los agentes de soplado solubles que tienen una temperatura de ebullición de -40°C a $+10^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de -40°C a 0°C . El agente de soplado de mayor punto de ebullición, si está presente, constituye preferiblemente de 1 a 15, más preferiblemente de 3 a 8% del peso del componente del lado B.

Las relaciones de los componentes del lado A y del lado B al menos parcialmente expandidos que se combinan en la etapa (d) del procedimiento preferido se seleccionan preferiblemente para proporcionar al menos un mol de una o más funcionalidades de aceptor de Michael por mol de funcionalidades de donador de carbono-Michael. Esta

relación es preferiblemente no mayor que 3 moles de funcionalidades de aceptor de Michael por mol de funcionalidades de donador de carbono-Michael multifuncionales, particularmente en el caso en el que el donador de carbono-Michael reacciona difuncionalmente con el aceptor de carbono-Michael. Una relación preferida es de 1,2 a 2,5:1 y una relación aún más preferida es de 1,4 a 2,1:1.

5 En algunas realizaciones, las etapas (a) - (d) se llevan a cabo usando un equipo de espuma en aerosol. El equipo de espuma en aerosol incluye recipientes separados para cada uno, componente del lado A presurizado y componente del lado del lado B presurizado. Los recipientes se presurizan preferiblemente con un gas propelente como se describió anteriormente. Cada uno de los recipientes están en conexión fluida con un conducto separado, los cuales están en comunicación fluida con una cámara de mezclamiento que a su vez está en comunicación fluida con una boquilla. Al abrir los recipientes (a través de la abertura de una válvula adecuada en cada uno de los recipientes), tanto el componente del lado A como el componente del lado B son dispensados cada uno desde sus recipientes bajo presión del gas propelente al interior de los conductos respectivos, donde los componentes se expanden al menos parcialmente como se describió anteriormente. Los componentes del lado A y del lado B parcialmente expandidos se llevan luego a una cámara de mezclamiento, típicamente bajo presión del gas propelente, y se combinan para formar una mezcla de reacción. El dispositivo de mezclamiento es preferiblemente un mezclador estático u otro cabezal mezclador. La mezcla de reacción se expulsa luego a través de una boquilla u otro orificio, de nuevo típicamente aún bajo la presión del gas propelente. La mezcla de reacción expulsada forma típicamente un chorro o gránulo de espuma, dependiendo en parte del tamaño y tipo de boquilla y la viscosidad del material saliente, el cual es dirigido hacia un molde u otra superficie sobre la cual se aplica la espuma polimérica. Después se cura la mezcla de reacción.

El equipo de espuma en aerosol adecuado incluye el descrito, por ejemplo, en los documentos de patente US 6.991.185, US 4.925.107, US 5.944.259, US 5.129.581, US 5.021.961 y solicitud de patente de EE.UU. publicada n° 2004-0109992. Un sistema de espuma en aerosol adecuado comercialmente disponible es comercializado por Dow Building Solutions, Midland, Michigan US bajo el nombre comercial "Froth-Pak"™.

25 Las espumas realizadas según la invención son útiles en una variedad de aplicaciones de sellado y aislamiento. Estas incluyen, por ejemplo, aislamiento de edificios tales como para paredes, cimientos, suelos y techos; aplicaciones de relleno de espacios y grietas y de reparación de grietas en edificios, albañilería y otras estructuras; aplicaciones de relleno de cavidad vehicular, y similares. Las espumas también son útiles en producir aislamiento flexible y/o materiales de construcción proyectando o aplicando la espuma sin curar sobre el material de en frente (tal como, por ejemplo, una capa de fibra, una capa de madera o metal, y similares, midiendo la espuma hasta el espesor deseado y curando la espuma, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. reeditada n°. 36.674.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención pero sin limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Los ingredientes descritos en los siguientes ejemplos son como sigue:

El "acrilato tetrafuncional" es un tetracrilato de ditrimetilopropano comercializado por Sartomer Corporation como SR355.

"Acrilato difuncional A" es un diacrilato epoxi de bisfenol A comercializado por Sartomer Corporation como CN120Z.

40 "Acrilato difuncional B" es un diacrilato glicerolato de bisfenol A (1 glicerol/fenol) (BAGDA) de Sigma-Aldrich Corporation.

El "acrilato hexafuncional" es un oligómero de hexaacrilato de uretano aromático comercializado por Sartomer Corporation como CN997.

"CN2601" es un oligómero de acrilato aromático bromado disponible de Sartomer Corporation.

El tensioactivo es una organosilicona comercializada como Tegostab™8469 por Evonik Industries.

45 "HFC 245fa" es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, comercializado por Honeywell Corporation

"HFC 134a" es 1,1,1,2-tetrafluoroetano, comercializado por Honeywell Corporation.

"HCFO-1233zd(E)" es trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, comercializado bajo el nombre comercial Solstic Liquid Blowing Agents por Honeywell Corporation.

50 "HFO-1234ze" es trans - 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, comercializado bajo el nombre comercial Solstice Propellant por Honeywell Corporation.

"TMP trisAcac" es tris(acetoacetato) de trimetilopropano comercializado como LONZAMON AATMP por Lonza.

"GlytrisAcac" es tris(acetilacetato) de glicerina.

"TMG" es N,N,N',N'-tetrametilguanidina, de Sigma-Aldrich Corporation.

"DBU" es "1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno" de Sigma-Aldrich Corporation

"TCPP" es fosfato de tri(2-cloropropilo), comercializado por Shekoy Chemicals.

"Fyroflex BDP" es bis(difenil fosfato) de bisfenol A comercializado por ICL Supresta, Inc.

5 "FR bromado" es un tetrabromoftalato diol tal como el comercializado por Chemtura Corporation como PHT4-Diol.

"TEP" es fosfato de trietilo de Anhui Tech.

"A-46" es una mezcla de 85% en peso de isobuteno y 15% en peso de propano.

Ejemplos 1 - 7 y Ejemplo comparativo A

Una formulación del lado A para el Ejemplo 1 se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso
Acrilato tetrafuncional	30,04
Acrilato difuncional A	10,94
Tensioactivo	0,91
HFC 245fa	1,97
HFC 134a	9,41
Total	53,27
Relación en peso, acrilato difuncional/acrilato tetrafuncional	26,7:73,3

10

La viscosidad de Brookfield de este componente del lado A es de aproximadamente 500 cps. Este material se carga en el frasco del lado A de un sistema de relleno de Froth-Pak™ de 65 litros (17 galones). El depósito se presuriza con nitrógeno a una presión manométrica de 485 kPag.

Un componente del lado A para el Ejemplo 1 se prepara mezclando los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Partes en peso
TMP trisAcac	32,26
TMG	2,21
TCPP	2,09
Fosfato de trietilo	0,43
Tensioactivo	0,79
HFC 245fa	1,19
HFC 134a	7,62
Total	46,73

15

ES 2 613 642 T3

La viscosidad de Brookfield de este componente del lado A es de aproximadamente 550 cps. Este material se carga en el frasco del lado B de un sistema de relleno de Froth-Pak™ 65 litros (17 galones). El depósito se presuriza con nitrógeno a una presión manométrica de 478 kPag.

- 5 Las temperaturas de los componentes del lado A y del lado B se llevan a 20-25°C, y se dispensan. En el sistema de Froth-Pak, cada frasco se conecta a un cabezal de mezcla a través de un conducto separado. En operación, los contenidos de cada frasco se dispensan bajo presión del gas propelente a través de sus conductos separados. Los materiales parcialmente expandidos después entran en el cabezal de mezcla donde cada uno se expande parcialmente antes de combinarse entre sí para formar una mezcla de reacción que se expulsa a través de una boquilla. La mezcla de reacción proyectada se deposita en un molde hasta una profundidad de aproximadamente 13 mm y se deja curar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se expande a una profundidad de aproximadamente 50 mm mientras se cura. El tiempo de gelificación y el tiempo libre de pegajosidad se determinan tocando periódicamente la superficie de la mezcla de reacción con una tablilla de madera y removiendo la tablilla. El tiempo de gelificación es el momento después de dispensar la mezcla de reacción en el que se forman cadenas cuando se retira la tablilla. El tiempo libre de pegajosidad es el momento después de dispensar la mezcla de reacción en el que ya no se forman cadenas. Después de un curado completo, las espumas se envejecen durante 24 horas a 23°C/50% de humedad relativa, y a continuación se miden la densidad de la espuma, contenido de celda abierta, resistencia a la compresión, y resistencia a la compresión específica. La densidad de la espuma se mide según ASTM D-1622-03. El contenido de celda abierta y la resistencia a la compresión se miden según ASTM D6226-10 y ASTM D1621-10, respectivamente. Los resultados son como se indica más adelante en la Tabla 2.
- 10
- 15
- 20 Ejemplos 2-7, Ejemplo comparativo A, B y C se realizan y someten a ensayo de la misma manera. Las formulaciones para cada una de los ejemplos 2-7 y Muestra comparativa A, B and C son como se indica más adelante en la Tabla 1. Los resultados de los ensayos son como se indica más adelante en la Tabla 2.

25 La Muestra comparativa B se preparó usando la formulación de la patente de EE.UU. 7.919.540 de la misma manera que para los otros ejemplos. El ciclopentano se usó como un agente de soplado líquido. Debido a que el monómero de acrilato, Morecure™ 2000, no estaba comercialmente disponible de Rohm and Hass Corporation, se sustituyó por un diacrilato (BAGDA) con idéntico número CAS y propiedades físicas presentadas, obtenido de Sigma-Aldrich Corporation. La actual muestra comparativa A es similar a la Muestra comparativa B excepto que el tipo de agente de soplado y la relación de las otras materias primas se cambiaron de las citadas en la patente de EE.UU. 7.919.540. Tanto el lado A como el lado B requirieron presión de nitrógeno dispensada de las latas pero no se espumaron. La Muestra comparativa C fue similar a la Muestra comparativa B pero se añadió un agente de soplado gaseoso hidrocarbonado para forzar el material a espumar. El tamaño de celda de la Muestra comparativa C fue muy grande en comparación con los ejemplos de la invención.

30

Tabla 1

	A*	B*	C*	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Ingrediente				Partes en peso						
Lado A										
Acrilato tetrafuncional	37,17	21,23	22,16	30,04	37,89	36,56	32,43	42,06	32,71	27,17
Acrilato difuncional A	13,54	0	0	10,94	13,80	13,32	11,81	10,51	8,18	13,58
Acrilato difuncional B	0	31,84	33,24	0	0	0	0	0	0	0
Tensioactivo	1,12	0,60	2,43	0,91	1,14	1,10	0,98	1,18	0,92	0,89
HFC 245fa	2,44	0	0	1,97	3,45	3,33	2,95	3,51	2,73	2,72
HFC 134a	11,59	0	0	9,41	11,86	11,44	10,15	12,06	9,38	9,34
Ciclopentano	0	6,00	2,77	0	0	0	0	0	0	0
Agente de soplado A46	0	0	7,34	0	0	0	0	0	0	0
Total	65,86	59,68	67,95	53,27	68,15	65,75	58,33	69,32	53,91	53,70

ES 2 613 642 T3

	A*	B*	C*	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Ingrediente				Partes en peso						
Lado A										
Relación en peso, di/tetra acrilato	26,7:73,3	60,0:40,0	60,0:40,0	26,7:73,3	26,7:73,3	27,6:73,3	26,7:73,3	20:80	20:80	20:80
Presión del lado A, kPag	485	1.113	1.160	485	496	469	481	460	478	461
Lado B										
TMP trisAcac	24,12	38,63	23,80	32,26	21,87	23,51	25,37	18,25	27,41	25,98
TMG	1,61	1,70	3,25	2,21	2,49	2,67	3,25	1,64	2,46	4,44
TCP	1,56	0	0	2,09	1,41	1,52	1,59	1,46	2,19	2,19
Fosfato de trietilo	0,47	0	0	0,43	0,57	0,39	0,41	0,44	0,40	5,03
FR bromado	0	0	0	0	0	0	3,65	3,35	5,03	5,03
Tensioactivo	0	0,00	0,67	0,79	0,53	0,57	0,62	0,48	0,72	0,68
HFC 245fa	0,85	0,00	0	1,19	0	0	0	0	0	0
HFC 134a	5,57	0,00	0	7,62	5,16	5,55	6,75	5,11	7,67	7,36
Ciclopentano	0	0	1,19	0	0	0	0	0	0	0
Mezcla de agente de soplado A46	0	0	03,15	0	0	0	0	0	0	0
Total	34,14	40,32	32,05	46,73	31,85	34,25	41,67	30,68	46,09	46,30
Presión del lado B, kPag	478,5	440	1.160	499	414	414	480	454	480	925
Relación equivalente, acrilatos:TMP acac	2,00	1,05	1,39	1,21	2,25	2,02	1,66	2,85	1,48	1,43
Relación equivalente, TMG:TMP acac	0,074	0,049	0,152	0,077	0,127	0,127	0,143	0,100	0,100	0,191
*No es un ejemplo de esta invención. "kPag" es presión manométrica en kPa.										

Tabla 2

Propiedad	Resultado									
	Comp. A*	Comp B*	Comp C ³	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Tiempo de gelificación, s	NA ¹	150	240	220	180	165	110	330	240	130

Propiedad	Resultado									
	Comp. A*	Comp B*	Comp C ³	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Tiempo libre de pegajosidad, s	NA	240	360	270	250	230	140	510	315	160
Densidad, kg/m ³	NA	BC ²	27,2	28,8	28,8	32,0	35,2	33,6	33,6	33,6
Contenido de celda abierta, %	NA	BC	77,3	38	11	10	21	16	30	39
Resistencia a la compresión, kPa	NA	BC	NA	152	159	172	193	138	172	138
Resistencia a la compresión específica, kN·m/kg	NA	BC	NA	5,26	5,50	5,38	5,48	4,10	5,12	4,10

*No es un ejemplo de esta invención. ¹NA no aplicable; La Muestra comparativa A se colapsó y no produjo una espuma. ²BC - Baja calidad; La Muestra comparativa B se espumó pero se agrietó por lo que no se pudieron determinar las propiedades. ³ La Muestra comparativa C se espuma para proporcionar celdas muy grandes, aproximadamente 0,37 mm de diámetro en comparación con un tamaño de celda típico de menos de 0,25 mm.

5 Como se puede observar de los anterior, la ausencia de tensioactivo del componente del lado B junto con una baja concentración de catalizador produce un colapso de la espuma en la Muestra comparativa A, aunque el tensioactivo esté presente en el componente del lado A. Ni el lado A ni el lado B de la Muestra comparativa B forman una espuma estable. Pese a la presencia de un agente de soplado de baja viscosidad (ciclopentano) en el lado A de la Muestra comparativa B, su viscosidad es todavía muy alta para proyectarla suavemente, incluso a una alta presión en comparación con la usada en los ejemplos 1-7. La Muestra comparativa B forma espumas de baja calidad que tienen grandes grietas. Sólo se obtienen resultados marginalmente mejores con la Muestra comparativa C. El tamaño de celda de la Muestra comparativa C es muy grande en comparación con los ejemplos de la invención. Los malos resultados de la Muestra comparativa B y C se cree que son debidos al menos en parte a la alta concentración de acrilato difuncional usada en esos ejemplos.

15 Los ejemplos 1-7 producen espumas que tienen bajas densidades de aproximadamente 35 kg/m³ o menos. Esta es significativamente inferior a las densidades producidas en los ejemplos de la patente de EE.UU. 7.919.540. Las resistencias a la compresión son sorprendentemente altas, especialmente cuando se normalizan con la densidad de la espuma. Las resistencias a la compresión específicas de los ejemplos 1-7 son de al menos 4 kN·m/kg en cada caso y tan altas como de 5.50 kN·m/kg en algunos casos. En cambio, las espumas descritas en los ejemplos de la patente de EE.UU. 7.919.540 tienen resistencias específicas de aproximadamente 3,2 o inferiores.

Ejemplos 8 -10

20 Los ejemplos de espuma 8-10 se realizan y se someten a ensayo usando los mismos procedimientos descritos antes para los ejemplos 1-7. Las formulaciones se describen en la Tabla 3 a continuación y los resultados son como se indica en la Tabla 4.

Tabla 3

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Ingrediente			
Lado A			
Acrilato tetrafuncional	15,76	21,71	35,67
Acrilato difuncional A	20,48	28,22	46,37
Acrilato hexafuncional	11,03	15,20	24,97

ES 2 613 642 T3

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Ingrediente			
Tensioactivo	0	2,98	5,61
HFC 245fa	3,38	4,66	0
HFC 134a	11,11	15,31	0
HCFO-1233zd	0	0	11,48
HFO1234ze	0	0	27,34
TEP	1,04	1,43	2,35
Total	62,80	89,50	153,8
Relación en peso, acrilato difuncional/acrilato tetrafuncional/acrilato hexafuncional	43,34: 33,33: 23,34	43,34: 33,33: 23,34	43,34: 33,33: 23,34
Presión del lado A, kPag	No medida	No medida	640
Lado B			
TMP trisAcac	21,72	18,00	51,11
TMG	5,28	4,38	12,44
Fyrolflex BDP	9,73	8,06	22,90
FR bromado	7,30	6,05	17,19
Tensioactivo	2,63	0	2,55
HFC 245fa	0	0	0
HFC 134a	8,91	7,39	0
HFO	0	0	9,8
HFO1234ze	0	0	22,8
Total	55,58	43,87	138,56
Presión del lado B, kPag	No medida	No medida	803
Relación equivalente, acrilatos:TMP acac	1,63	2,71	1,57
Relación equivalente, TMG:TMP acac	0,272	0,272	0,272

Tabla 4

Propiedad			
	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Tiempo de gelificación, s	60	92	100
Tiempo libre de pegajosidad, s	150	120	160
Densidad, kg/m³	47,9	46,6	43,2
Contenido de celda abierta, %	43	47	73

5 El Ejemplo 8 demuestra que una espuma se puede producir exitosamente con un tensioactivo sólo en el lado B. El Ejemplo 11 demuestra que una espuma se puede producir exitosamente con un tensioactivo sólo en el lado A, siempre que la concentración de catalizador sea lo suficientemente alta. El Ejemplo demuestra que ciertos agentes de soplado de olefina HFOs se pueden sustituir por HFCs.

Ejemplos 11 -12

10 Los ejemplos de espuma 11-12 se realizan y se someten a ensayo usando los mismos procedimientos descritos antes para los ejemplos 1-7. Las formulaciones se describen en la Tabla 5 a continuación y los resultados en la Tabla 6.

Tabla 5

	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Ingrediente		
Lado A		
Acrilato tetrafuncional	2,58	36,30
Acrilato hexafuncional	1,80	25,41
Acrilato difuncional A	3,35	47,19
Tensioactivo	0,40	5,57
HFC 245fa	0,79	11,13
HFC 134a	1,82	25,60
TEP	0,17	2,40
Total	10,90	153,60
Relación en peso, acrilato difuncional/acrilato tetrafuncional/acrilato hexafuncional	43,34: 23,34	33,33: 23,34
Presión del lado A, kPag	605	605
Lado B		
Gly trisAcAc	2,68	35,69

	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Ingrediente		
TMG	0,73	9,75
Fyrolflex BDP	1,35	17,94
FR bromado	1,01	13,47
Tensioactivo	0,14	1,88
HFC 245fa	0,53	7,04
HFC 134a	1,46	19,44
Total	7,90	105,21
Presión del lado B, kPag	802	802
Relación equivalente, acrilatos:TMP acac	1,93	2,04
Relación equivalente, TMG:TMP acac	0,272	0,272

Tabla 6

Propiedad	Resultado	
	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Tiempo de gelificación, s	120	165
Tiempo libre de pegajosidad, s	180	220
Densidad, kg/m ³	41,2	NA
Contenido de celda abierta, %	70	NA

5 Los ejemplos 15 y 16 muestran que glicerol tris AcAc se puede sustituir por un donador de carbono-Michael en la formulación de espuma para tris AcAc sin pérdida de la capacidad de formar espuma.

Ejemplos 13-15 y experimentos de evaluación de retardantes de llamas

10 Se realizan una serie de experimentos de evaluación de retardantes de llamas. En estos experimentos de evaluación, el acrilato tetrafuncional y el acrilato difuncional como se describen en ejemplos previos se mezclan con catalizador tetrametil guanidina, HFC 245 fa y retardante de llamas como se indica en la Tabla 2 a continuación, en un mezclador de laboratorio a alta velocidad a temperatura ambiente. TMP trisAcac o mezcla del mismo con
15 retardante de llamas como se indica en la Tabla 2 se combina luego en una mezcla de acrilato durante 30 segundos, y la mezcla de reacción se vierte después en un molde y se deja subir y curar con calor aplicado. En estos experimentos de evaluación, la relación equivalente de grupos acrilato a acetilacetato es de 1:1; la relación equivalente de catalizador a grupos acetilacetato es de 0.075:1, se usan 20 partes en peso de agente de soplado por 100 partes en peso de monómeros y se usan 1,5 partes en peso de agente de soplado por 100 partes en peso de monómeros. Para cada espuma así producida, se miden la temperatura de transición vítrea, densidad de la espuma, contenido de celda abierta y velocidad de combustión según ASTM D 4986. Los resultados son como se indica en la Tabla 7.

Los retardantes de llamas mencionados en la Tabla 7 son como sigue:

ES 2 613 642 T3

AP: fosfito de aluminio (Exolit OP 935, Clariant).

PHT-4 diol: un tetrabromoftalato diol de Chemtura Corporation.

TEP: fosfato de trietilo

FR-63: Un copolímero de bloque de estireno-butadieno bromado que contiene 63% en peso de bromuro.

5 BPS: Un poliestireno bromado comercializado como Sayten HP 7010P por Albemarle Corporation.

FR2001: Una resina de epoxi bromada de ICL Industries.

FR1025: Una resina de poliacrilato bromada de ICL Industries.

FR 370: Tris(3-bromo-2,2-(bromometil)propil)fosfato).

Fyrol PNx: Un oligómero de alquifosfato que contiene 19% en peso de fósforo de ICL Industries.

10 **Tabla 7**

Muestra	Retardantes de llamas	Cantidades de retardantes de llamas	Velocidad de combustión según ASTM D 4986 (cm/min)	Densidad de la espuma (kg/m ³)	Contenido de celda abierta, %	Tg, °C
SE-1	AP	Para proporcionar 1,5% de fósforo	0,51	30,4	18	95
SE-2	(i) AP; (ii) PHT-4 diol; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 1,5% de fósforo; (ii) Para proporcionar 5% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	0	36,8	20	84
SE-3	(i) AP; (ii) PHT-4 diol; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 1,875% de fósforo; (ii) Para proporcionar 3% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	0,25	30,2	24	82
SE-4	(i) AP; (ii) PHT-4 diol; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 1% de fósforo; (ii) Para proporcionar 3% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	7,9	30,2	25	76
SE-5	(i) AP; (ii) TEP	(i) Para proporcionar 0,25% de fósforo; (ii) 3% en peso en el lado B	11,7	28,6	76	79
SE-6	(i) AP; (ii) PHT-4 diol; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 0,25% de fósforo; (ii) Para proporcionar 5% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	3,0	33,1	17	83
SE-7	(i) AP; (ii) PHT-4 diol; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 0,875% de fósforo; (ii) Para proporcionar 2,5% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	3,6	30,6	39	85
SE-8	(i) FR-63; (ii) TEP	(ii) Para proporcionar 3% de Br; (ii) 3% en peso en el lado B	0,76	28,8	28	86
SE-9	(i) BPS; (ii) TEP	(ii) Para proporcionar 3% de Br; (ii) 3% en peso en el lado B	9,7	33,6	27	75

ES 2 613 642 T3

Muestra	Retardantes de llamas	Cantidades de retardantes de llamas	Velocidad de combustión según ASTM D 4986 (cm/min)	Densidad de la espuma (kg/m ³)	Contenido de celda abierta, %	Tg, °C
SE-10	(i) AP; (ii) FR2001; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 0,875% de fósforo; (ii) Para proporcionar 2% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	2,20	30,2	26	87
SE-11	(i) AP; (ii) FR1025; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 0,875% de fósforo; (ii) Para proporcionar 3% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	4,1	29,8	89	85
SE-12	(i) AP; (ii) FR 370; (iii) TEP	(i) Para proporcionar 0,875% de fósforo; (ii) Para proporcionar 2% de Br; (iii) 3% en peso en el lado B	3,0	31,7	90	87
SE-13	(i) FR-63; (ii) Fyrol PNX ; (iii) TEP	(ii) Para proporcionar 3% de Br; (i) Para proporcionar 1% de fósforo; (iii) 3% en peso en el lado B	0,3	34,4	24	91

5 Los resultados indicados en la Tabla 7 muestran una relación entre la temperatura de transición vítrea de espumas que contienen retardantes de llamas, y su rendimiento en el ensayo de combustión. Las espumas que tienen temperaturas de transición vítrea de 80°C y superiores se comportan bien en el ensayo de combustión, pero las que tienen temperaturas de transición vítrea inferiores se comportan menos bien.

Los ejemplos de espuma 13-15 se realizan a partir de las formulaciones mostradas en la Tabla 8, según el siguiente procedimiento:

10 La mezcla del lado A se prepara calentando el acrilato difuncional a aproximadamente 52°C y añadiendo los otros acrilatos, tensioactivo y retardantes de llamas. Después se añade el agente de soplado, y se obtiene la mezcla homogénea transparente. La mezcla se almacena en un depósito de día.

La mezcla del lado B se prepara añadiendo el catalizador TMG a una mezcla agitada de TMP trisAcac y retardantes de llamas. Se obtiene un líquido ligeramente turbio que se hace transparente cuando se añade el agente de soplado. La mezcla se almacena en un segundo depósito de día.

15 Los componentes del lado A y del lado B se procesan a través de una máquina de pulverización a alta presión Isotherm PSM 700 y se pulverizó a 43°C sobre cartón. La espuma comienza a crecer después de 35 segundos, se gelifica después de alrededor de 80 segundos y está libre de pegajosidad después de aproximadamente 130 segundos. La densidad de la espuma en cada caso es de aproximadamente 35 a 42 kg/m³.

20 Los ejemplos de espuma 13, 14 y 15 se evalúan en un ensayo con calorímetro de cono según ASTM E1354-11B, el ensayo de propagación de llama según ASTM E84 y para el índice de generación de humo según ASTM E84-12. Además, la densidad de la espuma y la velocidad de combustión según ASTM 4986 se midieron para el Ejemplo 15. Los resultados son como se indica en la Tabla 4.

Tabla 8

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Ingrediente	Partes en peso		
Lado A			
Acilato tetrafuncional	25,59	39,43	14,17

ES 2 613 642 T3

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Ingrediente	Partes en peso		
Acrilato hexafuncional	17,91	0	9,92
CN2601	0	12,45	0
Acrilato difuncional A	33,27	14,40	18,42
Tensioactivo	2,64	2,35	2,23
HFC 245fa	17,39	18,05	4,34
HFC 134a	0	0	9,99
Fosfito de aluminio	0	13,32	0
Fosfato de trietilo	3,19	0	0,94
Lado B			
TMP trisAcac	48,06	51,60	14,95
PHT-4 diol	15,20	6,04	5,03
Fyrolflex BDP	17,61	18,93	6,70
Fosfato de trietilo	0	5,73	0
TMG	5,46	5,54	3,64
HFC 245fa	13,67	12,17	2,80
HFC 134a	0	0	6,14
Resultados de ensayos			
Ensayo con calorímetro de cono, PHRR (kW/m ²)	231	204	221
Índice de propagación de llama	<25	<25	10
Índice de generación de humo	<450 (paneles de 12,7 mm); 450 (paneles de 25,4 mm);	<450 (paneles de 12,7 mm); 450 (paneles de 25,4 mm);	195
Densidad de la espuma kg/m ³	ND	ND	38,4
Contenido de celda abierta, %	ND	ND	73
Velocidad de combustión, cm/min	ND	ND	4,1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una espuma polimérica, que comprende las etapas de formar una mezcla de reacción al menos parcialmente expandida combinando, a una temperatura de al menos 10°C, (1) un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael por molécula con (2) un donador de carbono-Michael multifuncional en presencia de (3) un tensioactivo, (4) un catalizador de reacción de carbono-Michael y (5) una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo -40°C to +100°C, dispensando la mezcla de reacción parcialmente expandida y curar la mezcla de reacción dispensada para formar una espuma polimérica.
- en donde mezcla de reacción al menos parcialmente expandida se forma al
- (a) formar un componente del lado A presurizado que comprende el aceptor de Michael multifuncional y, disuelta en el componente del lado A, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C; en donde, el componente del lado A tiene una viscosidad de Brookfield de 2,5 Pa.s (2.500 centipoises) o menos a 25°C;
- (b) formar por separado un componente del lado B presurizado que comprende un donador de carbono-Michael multifuncional, un tensioactivo y, disuelta en el componente del lado B, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C; en donde, componente del lado B tiene una viscosidad de Brookfield a 25°C de 0,2 a 5 veces la del componente del lado A pero no superior a 2,5 Pa.s (2.500 centipoises);
- (c) despresurizar por separado el componente del lado A presurizado y el componente del lado B presurizado de tal modo que tanto el componente del lado A como el componente del lado B se expandan al menos parcialmente debido a la expansión de la composición de agente de soplado;
- (d) combinar el componente del lado A al menos parcialmente expandido y el componente del lado B al menos parcialmente expandido, en presencia del catalizador de reacción de carbono-Michael para formar la mezcla de reacción.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde mezcla de reacción parcialmente expandida se dispensa sobre un sustrato y se cura sobre el sustrato para formar una plancha de espuma.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2 en donde la etapa (c) se realiza dispensado por separado el componente del lado A en conductos separados, la etapa (d) se realiza combinando el componente del lado A al menos parcialmente expandido y el componente del lado B al menos parcialmente expandido en una cámara de mezclado, y la mezcla de reacción resultante se expulsa de la cámara de mezclado a través de una boquilla antes de la etapa (e).
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aceptor de Michael multifuncional es un poliácrilato y el donador de carbono-Michael multifuncional es al menos un compuesto que contiene uno o más grupos β -diceto o β -cianoceto.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde el donador de carbono-Michael multifuncional contiene dos o más grupos acetoacetato, cianoacetato, acetoacetamida o malonato.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque el aceptor de Michael multifuncional es una mezcla de al menos un compuesto de acrilato difuncional y al menos un compuesto de acrilato tetrafuncional.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado además porque el donador de carbono-Michael multifuncional contiene dos o más grupos acetoacetato.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de agente de soplado contiene un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +10°C y un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo de 15°C a +70°C.
9. Un sistema de espuma polimérica en aerosol, que comprende:
- (a) formar un componente del lado A que comprende un aceptor de Michael multifuncional que tiene múltiples funcionalidades de aceptor de Michael por molécula y, disuelta en el componente del lado A, una composición de agente de soplado que contiene un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a +100°C; en donde, el componente del lado A tiene una viscosidad de Brookfield de 2,5 Pa.s (2.500 centipoises) o menos a 25°C;
- (a) un componente del lado B separado que comprende un donador de carbono-Michael multifuncional, un tensioactivo y, disuelta en el componente del lado B, una composición de agente de soplado que contiene

un agente de soplado con una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a $+100^{\circ}\text{C}$; en donde, componente del lado B tiene una viscosidad de Brookfield a 25°C de 0,2 a 5 veces la del componente del lado A pero no superior a 2,5 Pa.s (2.500 centipoises); y

(c) un catalizador de reacción de carbono-Michael.

- 5 **10.** El sistema de espuma polimérica en aerosol según la reivindicación 9, en donde la composición de agente de soplado contiene un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo de -40°C a $+10^{\circ}\text{C}$ y un agente de soplado que tiene una temperatura de ebullición en el intervalo de 15°C a $+70^{\circ}\text{C}$.
- 11.** Una espuma polimérica que es el producto de reacción del sistema de espuma polimérica en aerosol según la reivindicación 9 o 10.
- 10 **12.** La espuma polimérica según la reivindicación 11, caracterizada además porque tiene una densidad de 40 kilogramos por metro cúbico o menos y una resistencia a la compresión específica de $3.5 \text{ kN}\cdot\text{m}/\text{kg}$ o más.