

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 388**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/22** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**B29C 44/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2013 PCT/EP2013/060465**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174844**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2013 E 13726145 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2855549**

54 Título: **Producción de paneles de espuma de poliisocianurato**

30 Prioridad:

**25.05.2012 EP 12425099**

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

**26.01.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERTUCELLI, LUIGI;  
FANTERA, GIUSEPPE y  
GOLINI, PAOLO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 651 388 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

Producción de paneles de espuma de poliisocianurato

5 Las espumas de poliisocianurato se preparan generalmente haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de poliisocianato con un polioliol o mezcla de polioles en presencia de un catalizador, un agente de soplado y generalmente otros aditivos opcionales tales como tensioactivos y similares. Las espumas de poliisocianurato se preparan normalmente con un índice de isocianato de entre 150 y 500; la expresión índice de isocianato tal como se usa en la presente memoria es el exceso de isocianato con respecto a la cantidad teórica para la reacción (1:1) con todos los H activos expresados en términos porcentuales (es decir, 1:1 = 100).

10 Las espumas de poliisocianurato (PIR), especialmente aquellas con un índice elevado (es decir, un índice por encima de 250, más preferiblemente por encima de 300), exhiben una estabilidad térmica y propiedades mejoradas de retardo de llama con respecto a las espumas de poliuretano. Sus mejores propiedades de retardo de llama se deben a la presencia de anillos de isocianurato, formados por la reacción de ciclotrimerización de los isocianatos. Cuanto mayor es el exceso de isocianato (expresado como índice de isocianato), para una formulación de polioliol dada, mayor es la concentración relativa de anillos de isocianurato con respecto a enlaces de uretano y/urea en la cadena principal de la espuma polimérica, mejor será el rendimiento de retardo de llama. Este es el resultado práctico de una energía de enlace más alta asociada a la estructura del trímero de isocianurato cuasi-aromático frente a los enlaces de uretano.

20 Dichas espumas de poliisocianurato, por lo tanto, se usan ampliamente como materiales aislantes en la fabricación de paneles de intercalado utilizados en la industria de la construcción. Típicamente, estas espumas son espumas rígidas de baja densidad de celdas cerradas que contienen un gas de baja conductividad, tal como un hidrofluorocarburo (HFC) o hidrocarburo, en las células.

25 Los paneles de intercalado con un núcleo de espuma PIR se producen en la actualidad, de la manera más común, con un proceso continuo. Las características de fabricación del proceso de laminación continuo, incluyendo la distribución de la mezcla de reacción a través de la anchura del panel, la reactividad rápida, etc., permiten una gran latitud en la química de la espuma PIR, incluyendo el uso de formulaciones de alto índice y/o alto contenido de polioles aromáticos altamente viscosos. Dicha versatilidad en la química, a su vez, permite alcanzar un excelente comportamiento de retardo de llama de la espuma, incluso en el caso de usar un agente de soplado de hidrocarburo y retardadores de llama que no contienen halógenos.

30 Para una determinada aplicación, es deseable el uso de un procedimiento discontinuo, ya que permite una mayor versatilidad en el diseño de los bordes a lo largo del perímetro, tal como en la producción de refrigeradores con dispositivo de bloqueo de espuma incorporado y cintas de sellado. Dichos paneles permiten el montaje sencillo in situ. Dichos paneles de intercalado se proporcionan convencionalmente disponiendo dos cubiertas exteriores separadas (de plancha de hierro u otro material adecuado) entre los planos de una prensa, o criba, dentro de un marco periférico para retener la espuma así como el dispositivo de bloqueo y cintas de sellado, y alimentando sucesivamente una mezcla de reacción de poliisocianurato con un agente de soplado, tal como un pentano, en la cavidad de formación de espuma definida del panel. Sin embargo, el uso de la química de la espuma PIR en un proceso discontinuo de inyección de molde cerrado resulta difícil, debido a un flujo deficiente (altas densidades aplicadas), a una mala resistencia de unión, etc. Se han realizado esfuerzos para mejorar algunas características, por ejemplo, resistencia a la tracción, mediante el uso de poliésteres alifáticos como se divulga en el documento WO 35 2010/114695A1, a menudo a costa de otras características, por ejemplo, propiedades de retardo de llama más pobres.

40 Debido a la escasa capacidad de las formulaciones de poliisocianurato de índice elevado, en particular cuando contienen niveles elevados de poliésteres aromáticos viscosos, para fluir y llenar la cavidad de espuma de paneles discontinuos, dichos paneles, en general, requieren cierta carga extra de la mezcla reactiva de poliisocianurato (sobre-relleno) con el fin de obtener un llenado completo de la cavidad de formación de espuma y una distribución adecuada de materiales para proporcionar una espuma con propiedades mecánicas y térmicas aceptables. Además, al final de la fase de expansión de espuma, el panel debe mantenerse entre los planos de la prensa o criba durante un largo período de tiempo para oponerse al empuje ejercido por el material de poliisocianurato durante la formación de espuma, ya que la retirada del panel demasiado temprano puede causar una pos-expansión y abultamiento 45 inaceptable del núcleo de espuma de poliisocianurato.

50 Se sabe ahora que la reducción de la presión de la cavidad del molde por debajo de la presión atmosférica tiene un efecto positivo en el proceso de llenado. Por ejemplo, los documentos WO 2007/058793 y EP 0854025 demuestran ambos la producción de una espuma de poliuretano mejorada usando tecnología de inyección a vacío/presión sub-atmosférica. El documento WO 2010/046361 A1 muestra dicho procedimiento para la producción de espumas de poliisocianurato. El proceso permite el llenado homogéneo de la cavidad del molde, evitando así huecos, y también permite inyectar la mezcla de poliuretano en una cantidad menor que en ausencia de presión reducida. La revisión 55 "*Sandwich Panels: Innovative Solutions using Vacuum-assisted Foam Injection*" de Taverna et al (Cannon at UTECH 2000), afirma que la tecnología de inyección a vacío/presión sub-atmosférica también es útil en la producción de paneles de intercalado de poliisocianurato.

Sin embargo, todavía existe la necesidad de un método mejorado para producir paneles de intercalado usando un proceso discontinuo, que tiene atributos de rendimiento de espuma similares a los que se pueden alcanzar actualmente con el proceso continuo; en particular, paneles de intercalado que tienen propiedades mejoradas de retardo de llama mientras que todavía mantienen una buena unión a las chapas de revestimiento.

5 Los objetivos de la presente invención se consiguen incorporando una cantidad apropiada de un poli(poliol de éster) aromático en una formulación de polioliol, incluyendo un retardador de llama e inyectando las formulaciones de polioliol, un isocianato y un agente de soplado en un molde de panel cerrado a presión atmosférica reducida. Los bordes del molde están contruidos de tal manera que el panel acabado tenga bordes a lo largo del perímetro para permitir un fácil montaje.

10 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para fabricar una espuma de poliisocianurato que comprende:

A) inyectar en una cavidad de molde cerrada, en el que dicha cavidad de molde está a una presión absoluta de 300 a 950 mbar, una mezcla de reacción que comprende:

a) un poliisocianato orgánico;

15 b) una mezcla de polioles, en la que la mezcla de polioles comprende un poli(poliol de éster) aromático, en el que el poli(poliol de éster) aromático representa al menos 35 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol;

c) un catalizador de trimerización;

d) al menos un retardador de llama;

20 e) opcionalmente sustancias auxiliares; y

f) un componente de agente de soplado,

en la que dicha mezcla de reacción tiene un índice de isocianato mayor que 250; y

B) curar para formar una espuma de poliisocianurato.

25 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para fabricar un panel de intercalado estructural o autoportante que tiene dos cubiertas exteriores y un núcleo de espuma de poliisocianurato intermedio unido a dichas cubiertas, que comprende:

A) inyectar en una cavidad de molde cerrada, en el que dicha cavidad de molde está a una presión absoluta de 300 a 950 mbar, una mezcla de reacción que comprende:

a) un poliisocianato orgánico;

30 b) una mezcla de polioles, en la que la mezcla de polioles comprende un poli(poliol de éster) aromático, en el que el poli(poliol de éster) aromático representa al menos 35 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol;

c) un catalizador de trimerización;

d) al menos un retardador de llama;

35 e) opcionalmente sustancias auxiliares; y

f) un componente de agente de soplado,

en la que dicha cavidad de molde cerrada está definida por las dos cubiertas exteriores y un bastidor anular, en el que dicha mezcla de reacción tiene un índice de isocianato superior a 250; y

B) curar para formar una espuma de poliisocianurato unida a las cubiertas exteriores.

40 También se describe en la presente memoria una espuma de poliisocianurato producida de acuerdo con el método del primer aspecto, en la que el núcleo de espuma PIR se produce a partir de una mezcla de reacción que comprende:

a) un poliisocianato orgánico;

45 b) una mezcla de polioles, en la que la mezcla de polioles comprende más de 35 % en peso de poli(poliol de éster) aromático y de 10 a 65 % en peso de polioliol iniciado por novolaca basado en el peso total de polioliol;

- c) al menos un catalizador de curado y/o soplado;
- d) al menos un catalizador de trimerización;
- e) al menos un retardador de llama;
- f) opcionalmente al menos un tensioactivo de silicona;
- 5 g) al menos un agente de soplado químico seleccionado entre agua y ácido fórmico; y
- h) pentano,

en la que la mezcla de reacción tiene un índice de isocianato superior a 250.

La presente invención es también un panel de intercalado producido de acuerdo con el método del segundo aspecto que comprende dos cubiertas exteriores y un núcleo de espuma estructural de poliisocianurato intermedio, en el que el núcleo de espuma PIR se produce a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- a) un poliisocianato orgánico;
- b) una mezcla de polioles, en la que la mezcla de polioles comprende más de 35 % en peso de poli(poliol de éster) aromático y de 10 a 65 % en peso de polioliol iniciado por novolaca basado en el peso total de polioliol;
- 15 c) al menos un catalizador de curado y/o soplado;
- d) al menos un catalizador de trimerización;
- e) al menos un retardador de llama;
- f) opcionalmente al menos un tensioactivo de silicona;
- g) al menos un agente de soplado químico seleccionado entre agua y ácido fórmico; y
- 20 h) pentano,

en donde la mezcla de reacción tiene un índice de isocianato mayor que 350.

En una realización adicional, el retardador de llama de las realizaciones mencionadas anteriormente es un retardador de llama que no contiene halógeno.

Varios términos usados en el texto de la presente invención tienen el siguiente significado:

25 Mezcla de polioles: La mezcla de polioles es una mezcla de polioles utilizada en la producción de la espuma de PIR.

Formulación de polioles: La mezcla de polioles en combinación con cualquier aditivo, tal como catalizadores, retardadores de llama, tensioactivos y agentes de soplado químicos, pero excluyendo el agente de soplado físico.

30 Presión: La presión reducida dentro del molde como se usa en la presente memoria se refiere a la presión absoluta con la unidad mbar (o hPa). La presión de referencia es 1000 mbar = 1000 hPa = aproximadamente 1 atmósfera a nivel del mar = 0 bar. Si bien se hace referencia a la presión atmosférica a nivel del mar, debe entenderse que la presión manométrica será al menos 50 mbar menor que la presión atmosférica medida. Para ilustrar de forma adicional, una presión absoluta de 800 a 950 mbar a nivel del mar, se aproxima a una presión manométrica de -50 a -200 mbar.

35 La baja presión interna mantenida dentro de la cavidad de polimerización ayuda a que la mezcla reactiva de poliisocianurato llene más uniformemente el espacio disponible y, por lo tanto, reduzca el sobre-relleno requerido y la presión adicional resultante en los planos de prensa. En la presente invención, se pueden procesar componentes más viscosos bien debido al tipo de polioles o isocianatos y/o sistemas reactivos más rápidos. La presente invención también puede permitir una reducción del nivel absoluto de agente de soplado físico que puede reducir los costes de formulación de poliisocianurato, en particular cuando se utilizan agentes de soplado recién desarrollados tales como hidrofuroolefinas y emisiones de compuestos orgánicos volátiles tras desechar un artículo que contiene dicha espuma.

40 La composición contiene diversos componentes que se describen con más detalle a continuación.

Todas las características descritas en relación con cualquier aspecto de la invención se pueden usar con cualquier otro aspecto de la invención.

5 Poliiisocianatos adecuados usados en la presente invención son poliiisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos, aromáticos y derivados de los mismos. Tales derivados incluyen alofanato, biuret y prepolímero con terminación de NCO. Se prefieren los isocianatos aromáticos, especialmente poliiisocianatos aromáticos. Se prefiere el uso de diisocianatos aromáticos tales como isómeros de diisocianato de tolueno (TDI), TDI bruto, isómeros de diisocianato de difenil metano y poliiisocianatos de polimetileno y polifenilo de funcionalidad más alta (pMDI).

10 También se pueden usar mezclas de isocianatos y poliiisocianatos brutos así como prepolímeros MDI y TDI, mezclas de los mismos con MDI polimérico y monomérico en la práctica de esta invención. La cantidad total de poliiisocianato usada para preparar la espuma en la presente invención debe ser suficiente para proporcionar un índice de reacción de isocianato de 250 a 500. Preferiblemente, el índice es de 300 a 450. Más preferiblemente, el índice es de 300 a 400. Un índice de reacción de isocianato de 100 corresponde a un grupo isocianato por átomo de hidrógeno reactivo con isocianato presente, tal como el agua y la mezcla de polioles.

15 En ciertas realizaciones, los poliiisocianatos son productos de MDI poliméricos, que son una mezcla de poliiisocianatos de polimetileno y polifenileno en MDI monomérico, que tiene una funcionalidad media de isocianato de 2,5 a 3,3 grupos de isocianato/molécula y un peso equivalente de isocianato de 130 a 170. Los productos adecuados comercialmente disponibles de este tipo incluyen PAPI™ 27, Voranate™ M229, Voranate™ 220, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, Voranate M647 todos disponibles de The Dow Chemical Company.

En la presente invención, se pueden usar preferiblemente isocianatos que tienen viscosidades de hasta 2 Pas (2.000 cps), medidas a 25°C.

20 La mezcla de polioles de la presente invención comprende un poli(poliol de éster) aromático. El poli(poliol de éster) aromático se basa en un producto de inter-esterificación de al menos un componente aromático y al menos un componente polihidroxilado.

25 Como se usa en la presente memoria, "aromático" se refiere a compuestos orgánicos que tienen al menos un anillo conjugado de enlaces simples y dobles alternos, que confiere una estabilidad global a los compuestos. La expresión "poli(poliol de éster)" tal como se usa en la presente memoria incluye cualquier cantidad menor de compuesto sin reaccionar, por ejemplo, compuesto polihidroxilado que queda después de la preparación del poli(poliol de éster). Preferiblemente, el componente aromático se basa en un material a base de ácido ftálico tal como anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ésteres metílicos de ácido ftálico, isoftálico o tereftálico, tereftalato de dimetilo, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico o mezclas de los mismos. Aunque el poli(poliol de éster) aromático puede prepararse a partir de materiales reaccionantes sustancialmente puros, pueden resultar ventajosos materiales de partida más complejos, tales como poli(tereftalato de etileno). Otros residuos son residuos de proceso de tereftalato de dimetilo (DMT), que son residuos o residuos de desecho de la fabricación de DMT.

30 Los componentes polihidroxilados adecuados son aquellos que tienen un peso molecular de 60 a 1000. En una realización adicional, el peso molecular es inferior a 800, inferior a 600 o incluso inferior a 500. En una realización adicional, el peso molecular es inferior a 400. Los ejemplos de compuestos polihidroxilados adecuados, tales como glicoles, incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, trietilenglicol; polietilenglicol (PEG) y polipropilenglicol.

35 Generalmente, el componente aromático comprende al menos 20, 23, 25 o al menos 28 por ciento en peso del poli(poliol de éster) final. En una realización adicional, el componente aromático comprende menos de 50, 45, 40 o menos de 35 por ciento en peso del poli(poliol de éster). El porcentaje en peso restante de los poli(polioles de éster) está compuesto por el componente polihidroxilado.

En una realización, el poli(poliol de éster) se basa en ácido tereftálico, DEG y PEG como se describe en la publicación WO2010/015642.

45 Los poli(polioles de éster) se forman por policondensación/transesterificación y polimerización del componente aromático y polihidroxilado en condiciones bien conocidas en la técnica. Véase por ejemplo G. Oertel, Polyurethane Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich, Alemania 1985, pp 54-62 y Mihail Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology, 2005, pp 263-294. En general, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 180 a 280°C. En otra realización, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de al menos 200°C. En una realización adicional, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 215°C o mayor. En una realización adicional, la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de 260°C o menos.

50 Mientras que la reacción puede tener lugar a presión reducida o aumentada, la reacción se lleva a cabo generalmente en condiciones próximas a presión atmosférica.

Los compuestos aromáticos y polihidroxilados se hacen reaccionar en general en una proporción para dar lugar a un poli(poliol de éster) aromático con un índice de hidroxilo de 150 mg KOH/g a 400 mg KOH/g, preferiblemente de 175 mg KOH/g a 300 mg KOH/g y en una realización adicional de 200 mg KOH/g a 250 mg KOH/g.

55 El poli(poliol de éster) aromático se utiliza preferiblemente en una cantidad de al menos 35 por ciento en peso de la cantidad total de mezcla de polioles, preferiblemente el poli(poliol de éster) aromático es al menos 40 por ciento en

- 5 peso de la cantidad total de polioliol, más preferiblemente el poli(polioliol de éster) aromático está presente en al menos 50 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol. En algunas realizaciones, el poli(polioliol de éster) aromático representa al menos 60 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol. El poli(polioliol de éster) aromático representa preferiblemente menos de 90 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol; preferiblemente el poliéster polioliol aromático representa menos de 80 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol.
- En una realización particular de la presente invención, se utiliza un poli(polioliol de éster) de de tipo novolaca en la mezcla de polioles además del poli(polioliol de éster).
- 10 Los poli(polioles de éter) de tipo novolaca son los productos de alcoxilación de una resina de fenol-formaldehído. Las resinas de novolaca se preparan por medio de condensación de fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido. Los métodos para la producción de polioles de novolaca se conocen en la técnica, como se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 2.838.473; 2.938.884; 3.470.118; 3.686.101; y 4.046.721.
- En general, los catalizadores ácidos adecuados para la reacción de resina novolaca incluyen ácido oxálico, acetato de zinc, ácido clorhídrico, ácido acético glacial, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o una combinación de los mismos. La reacción de condensación se lleva a cabo generalmente a una temperatura de reacción entre 60 y 160°C.
- 15 Los fenoles que se pueden usar para preparar el iniciador de novolaca incluyen: o-, m- o p-cresoles, etilfenol, cardanol (incluyendo el obtenido a partir de nueces de anacardo), nonilfenol, p-fenilfenol, 2,2-bis (4-hidroxifenol) propano, beta-naftol, beta-hidroxitiraceno, p-clorofenol, o-bromofenol, 2,6-diclorofenol, p-nitrofenol, 4-nitro-6-fenilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 3,5-dimetilfenol, p-isopropilfenol, 2-bromo-4-ciclohexilfenol, 4-t-butilfenol, 2-metil-4-bromofenol, 2-(2-hidroxipropil) fenol, 2-(4-hidroxifenol) etanol, 2 carbetoxifenol, 4-cloro-metilfenol y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que los fenoles utilizados para preparar los poli(polioles de éter) de tipo novolaca estén sin sustituir.
- Aunque se usa generalmente formaldehído o un derivado del mismo, tal como trioxano, como reactivo aldehídico, también se puede usar acetaldehído, propionaldehído o butiraldehído.
- 25 Típicamente, los materiales de partida de novolaca se preparan haciendo reaccionar un fenol (por ejemplo, un cresol) con aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,0 moles de formaldehído por mol de fenol en presencia de un catalizador ácido para formar un producto de condensación polinuclear que contiene de 2,1 a 12, preferiblemente de 2,2 a 6, y más preferiblemente de 2,5 a 5 unidades de fenol por molécula.
- 30 La resina de novolaca se hace reaccionar a continuación con un óxido de alquileo tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno para obtener el peso molecular deseado. Generalmente, el polioliol final tiene, de manera deseable, un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 1500, y en ciertas realizaciones no limitantes, de aproximadamente 400 a aproximadamente 1000. Los polioles de novolaca preferidos son aquellos que tienen un promedio de 3 a 6 restos de hidroxilo por molécula y un número medio de hidroxilo de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 mg KOH/g, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 mg KOH/g.
- 35 El polioliol de novolaca se usa preferiblemente en una cantidad de al menos 10 por ciento en peso de la cantidad total de mezcla de polioles, preferiblemente el polioliol de novolaca representa al menos 15 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol, más preferiblemente el polioliol de novolaca representa al menos 20 por ciento de la cantidad total de polioliol, más preferiblemente el polioliol de de novolaca representa por lo menos 30 por ciento en peso de la cantidad total de mezcla de polioles. El polioliol de novolaca representa preferiblemente menos de 65 por ciento
- 40 en peso de la cantidad total de polioliol, preferiblemente el polioliol de novolaca representa menos de 60 por ciento en peso de la cantidad total de polioliol y, en otra realización, menos de 50 por ciento en peso de la mezcla de polioles.
- La mezcla de polioles de la presente invención puede comprender también uno o más polioles distintos del poliéster aromático y los polioles de novolaca deseados con anterioridad. Los ejemplos de polioles adicionales incluyen poli(polioles de éter) y poliésteres alifáticos.
- 45 Los poli(polioles de éter) adicionales pueden ser un polioxipropileno, un polioxietileno o una combinación de los mismos, ya sea en forma de un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio. Los iniciadores de dichos polioles incluyen, por ejemplo, poli(alcoholes hidricos), tales como glicerol, pentaeritritol, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, por ejemplo, y azúcares tales como sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros azúcares. También pueden formarse polioles a partir de mezclas de
- 50 iniciadores tales como un iniciador de alta funcionalidad (sorbitol/sacarosa) y un iniciador de baja funcionalidad tal como glicerina, para dar lugar a polioles co-iniciados que tienen funcionalidad de 3 a 5 y preferiblemente un valor de hidroxilo de 300 a 550 mg KOH/gramo. Otros polioles pueden seleccionarse entre compuestos que contienen amina alifática y aromática. Los ejemplos de tales moléculas iniciadoras incluyen diaminas alifáticas y aromáticas, no sustituidas o N-mono-, N,N y N,N'-dialquil-sustituidas que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de
- 55 iniciadores de alquilamina incluyen los iniciadores no sustituidos o etilendiamina mono- o dialquil-sustituida, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- y 1,4-butil-enediamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina. Los ejemplos de iniciadores que contienen una amina aromática incluyen anilina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-tolilendiamina, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano.

Otras moléculas iniciadoras adecuadas son alcanolaminas, por ejemplo, etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina; dialcanolaminas, por ejemplo, dietanolamina, N-metil- y N-etildi-etanolamina, y trialcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina.

5 Otra clase de poli(poliol de éter) de base aromática que se pueden usar es un aducto de óxido de alquileo de resina fenol/formaldehído/alcanolamina, frecuentemente denominado poliol de "Mannich" tal como se describe en las patentes de Estados Unidos 4.883.826; 4.939.182; y 5.120.815.

Un ejemplo de un poliol basado en fenol que se puede usar es el producto de alcoxilación del bisfenol A. El producto de condensación de acetona con dos fenoles produce el bisfenol A.

10 Si está presente, el poli(poliol de éter), excluido el poliol con iniciación de novolaca, se utiliza en una cantidad de al menos 2 por ciento en peso del total de la mezcla de polioles. El poli(poliol de éter) puede estar presente en al menos 5 por ciento en peso de la cantidad total de poliol, 10 por ciento en peso de la cantidad total de poliol, o 20 por ciento en peso de la cantidad total de poliol. El poli(poliol de éter) representa preferiblemente menos de 55 por ciento en peso de la cantidad total de poliol; preferiblemente el poli(poliol de éter) representa menos de 50 por ciento en peso de la cantidad total de poliol, más preferiblemente el poli(poliol de éter) representa menos de 45 por ciento en peso de la cantidad total de poliol.

15 Cuando se utiliza el poli(poliol de éter) tiene un número de hidroxilo de 20 mg  $\text{KOH/g}$  a 700 mg  $\text{KOH/g}$ , más preferiblemente de 25 mg  $\text{KOH/g}$  a 700 mg  $\text{KOH/g}$ .

La mezcla de polioles de la presente invención puede comprender también uno o más poli(poliol de éter) alifáticos.

20 Se pueden preparar poli(poliol de éter) alifáticos ilustrativos a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles, que tienen de 2 a 12, preferiblemente de 2 a 8 y más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido malónico, ácido pimélico, ácido 2-metil-1,6-hexanoico, ácido dodecanodioico, ácido maleico y ácido fumárico ácido.

25 Tales ácidos se pueden usar individualmente o como mezclas. Los ejemplos de alcoholes dihidricos y polihídricos incluyen etanodiol, dietilenglicol, metilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol y otros butanodiolos, 1,5-pentanodiol y otros pentanodiolos, 1,6 hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol y trimetilolpropano. Son ilustrativos de los poli(poliol de éter) poli (adipato de hexanodiol), poli (adipato de butilenglicol), poli (adipato de etilenglicol), poli (adipato de dietilenglicol), poli (oxalato de hexanodiol), poli (sebacato de etilenglicol) y similares.

30 Si está presente, el poli(poliol de éter) representa preferiblemente al menos 1 por ciento en peso de la cantidad total de poliol, preferiblemente el poli(poliol de éter) representa al menos 2 por ciento en peso de la cantidad total de poliol, más preferiblemente el poli(poliol de éter) representa al menos 5 por ciento en peso de la cantidad total de poliol. El poli(poliol de éter) representa preferiblemente menos de 55 por ciento en peso de la cantidad total de poliol; preferiblemente el poli(poliol de éter) representa menor que 50 por ciento en peso de la cantidad total de poliol, más preferiblemente el poli(poliol de éter) representa menor que 45 por ciento en peso de la cantidad total de poliol.

35 La mezcla de polioles tiene generalmente un índice de hidroxilo de 100 mg  $\text{KOH/g}$  a 400 mg  $\text{KOH/gramo}$ . Preferiblemente, el número de hidroxilo es de 150 mg  $\text{KOH/g}$  a 350 mg  $\text{KOH/g}$  y más preferiblemente de 200 mg  $\text{KOH/g}$  a 30 mg  $\text{KOH/g}$ .

40 La mezcla de polioles forma la mayor parte de la formulación de poliol. Se prefiere que la mezcla de polioles comprenda de 30 a 95 por ciento en peso de la formulación de poliol, preferiblemente de 40 a 85 por ciento en peso y más preferiblemente de 45 a 80 por ciento en peso.

El resto de la formulación de poliol está constituido por catalizadores, agentes de reticulación, expansores de cadena, tensioactivos, materiales de relleno, retardadores de llama, agentes de soplado químicos y otros aditivos.

45 En una realización preferida de la presente invención, se proporciona uno o más catalizadores.

Los catalizadores de poliisocianurato proporcionan tres propósitos principales, concretamente, actuar como catalizadores de curado, catalizadores de soplado y catalizadores de trimerización. La presente invención emplea al menos un catalizador de trimerización. Se prefiere que el envase catalítico de la presente invención proporcione al menos al menos un catalizador de curado o soplado adicional. Se prefiere además que estén presentes los tres tipos de catalizador. La inclusión de un catalizador de trimerización pretende permitir la formación de un anillo de isocianurato, esencial para la reacción de propiedad de llama, mientras que el uso de los otros tipos de catalizadores mencionados debe ajustarse de forma fina para obtener el perfil de reacción deseado y optimizar el rendimiento de aptitud de procesado, proporcionando tiempo de gelificación como parámetro de reactividad de más de 50 segundos, medido en espuma inyectada por medio de una máquina de formación de espuma de alta presión a una temperatura ambiente típica (20-25°C).

50

55

Los catalizadores de trimerización son capaces de favorecer la reacción de isocianato sobre sí mismo. Los ejemplos de catalizadores de trimerización incluyen tris (dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas tales como 1,3,5-tris (N,N-dimetilaminoetil)-s-hexahidrotiazina; acetato de potasio, etilhexanoato de potasio; hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametilamonio; hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico; alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido de sodio y isopropóxido de potasio; y sales de metales alcalinos de ácidos grasos de cadena larga que tienen de 10 a 20 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, grupos hidroxilo colgantes. Los ejemplos de catalizadores de trimerización comercialmente disponibles incluyen DABCO™ R-30; DABCO™ K-2097, POLYCAT™ 41, POLYCAT™ 43, POLYCAT™ 46, DABCO™<sup>R</sup>, CURITHANE™ 52, DABCO K15.

El catalizador de trimerización es preferiblemente al menos 0,3 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol, preferiblemente al menos 0,6 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol y más preferiblemente al menos 0,7 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol. Además, el catalizador de trimerización es menos de 5 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol, preferiblemente menos de 4 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol y más preferiblemente menos de 3 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol.

Algunos de estos catalizadores son sólidos o cristales y pueden disolverse en el disolvente adecuado que puede ser el polioliol, agua, dipropilenglicol o cualquier otro soporte compatible con la composición de formación de espuma de poliisocianurato.

Aunque se sabe que algunos catalizadores pueden favorecer el soplado y curado (denominados catalizadores "equilibrados"), tales se diferencian convencionalmente por su tendencia a favorecer la reacción de soplado (reacción de urea o agua e isocianato), en el caso del catalizador de soplado, o la reacción de curado (reacción de uretano o polioliol e isocianato), en el caso del catalizador de curado. En algunas realizaciones no limitantes, un catalizador que técnicamente puede catalizar soplado y curado puede escogerse por su tendencia preferida, por ejemplo, curado, y combinarse con otro catalizador destinado más a la otra finalidad, por ejemplo, soplado, y viceversa.

Los ejemplos de catalizadores de soplado adecuados que pueden tender a favorecer la reacción de urea son aminas terciarias de cadena corta o aminas terciarias que contienen al menos un oxígeno y pueden incluir bis-(2-dimetilaminoetil)éter; pentametildietil-triamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, dimetiletanolamina, o N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. En una realización, una combinación de bis (dimetilaminoetil) éter y dipropilenglicol puede ser un catalizador de soplado eficaz, por ejemplo, en una proporción de 70/30 por ciento en peso. También se pueden seleccionar combinaciones de cualquiera de los anteriores.

La cantidad de catalizador de soplado se añade para dar un tiempo de gelificación de al menos 50 segundos. El ajuste de los niveles de catalizador para obtener el tiempo de gelificación deseado se conoce por los expertos en la técnica. En general, los catalizadores de soplado son al menos 0,1 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol, preferiblemente al menos 0,15 por ciento en peso y más preferiblemente al menos 0,2 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol. Además, el catalizador de soplado es preferiblemente menos de 0,4 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol.

Los ejemplos de catalizadores de curado adecuados que pueden tender a favorecer la reacción de uretano incluyen, generalmente, amidinas, aminas terciarias, compuestos organometálicos y combinaciones de los mismos. Éstos pueden incluir, pero no se limitan a, amidinas tales como 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno y 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, y sus sales.

Los compuestos organometálicos pueden incluir compuestos organoestánicos, tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de estaño (II), dioctanoato de estaño (II), dietilhexanoato de estaño (II) y dilaurato de estaño (II) y sales de dialquilestano (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, maleato de dibutilestano y diacetato de dioctilestano. También se pueden seleccionar sales de bismuto de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como, por ejemplo, octanoato de bismuto. Los compuestos organometálicos se pueden seleccionar para usarse solos o en combinaciones, o, en algunas realizaciones, en combinación con una o más de las aminas altamente básicas enumeradas anteriormente.

Si están presentes, los catalizadores de curado son generalmente al menos 0,05 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol, preferiblemente al menos 0,1 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol. Además, los catalizadores de curado son generalmente menos de 0,4, preferiblemente menos de 0,3 por ciento en peso de la cantidad total de formulación de polioliol.

Ejemplo de catalizadores capaces de favorecer tanto las reacciones de soplado como de curado son aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil- y N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina y hexanodiamina, éter de tetrametildiaminoetilo, bis (dimetilamino propil) urea, dimetilpiperazina, dimetilciclohexilamina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-bicyclo [3.3.0] octano, trietildiamina (TEDA).

Otra clase de catalizadores para las reacciones de soplado y curado son compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina. También se pueden emplear eficazmente combinaciones de cualquiera de los anteriores.

5 Los ejemplos de catalizadores de soplado, curado o soplado/curado comercialmente disponibles incluyen NIAX A-4, NIAX A6, POLICAT 6, POLICAT 5, POLICAT 8, NIAX A1; POLYCAT 58, DABCO T, DABCO NE 300, TOYOCAT RX 20, DABCO DMDEE, JEFFCAT ZR 70, DABCO® 33 LV, NIAX A-33, DABCO R-8020, NIAX TMBDA, POLYCAT 77, POLICAT 6, POLICAT 9, POLICAT 15, JEFFCAT ZR 50, TOYOCAT NP, TOYOCAT F94, DABCO NEM, etc. Los catalizadores POLYCAT y DABCO están disponibles en Air Products; Los catalizadores TOYOCAT están disponibles en Tosho Corporation; Los catalizadores NIAX están disponibles en Momentive Performance Material; y los catalizadores JEFFCAT están disponibles en Huntsman.

Algunos de estos catalizadores que son sólidos o cristales se disuelven en el disolvente apropiado que puede ser poliol, agua, agente de soplado,, DPG o cualquier soporte compatible con los componentes de formación de espuma de poliisocianurato.

15 En una realización particular de la presente invención, la cantidad combinada de catalizadores, sin considerar los disolventes, es de 0,6 a 5 por ciento en peso, preferiblemente de 0,7 a 4 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,8 a 3 por ciento en peso, basado en el peso de la formulación de poliol.

Como es conocido por los expertos en la técnica, la cantidad de catalizador puede variar en función de las temperaturas de los materiales.

De acuerdo con el método de la presente invención, están presentes uno o más retardadores de llama.

20 Los retardadores de llama son aditivos químicos usados en una diversidad de productos de consumo, tales como plásticos, textiles, cuero, papel, caucho, etc., para inhibir o resistir la propagación del fuego. Los retardadores de llama interfieren con una etapa particular de la combustión, es decir, durante el calentamiento, descomposición, ignición o propagación de la llama, a través de acciones físicas o químicas.

25 Los productos químicos que pueden utilizarse como retardadores de llama pueden ser minerales, halógenos que contienen nitrógeno y productos químicos que contienen fósforo, productos químicos basados en silicio, etc. El término "retardador" representa una clase de uso y no una clase de estructura química.

30 En los últimos años, ha habido una creciente preocupación por la seguridad de los productos químicos halogenados retardadores de llama, y el impacto que tienen sobre el medio ambiente. Por lo tanto, existe una alta demanda de paneles de intercalado de espuma de poliisocianato que utilizan materiales retardadores de llama no halogenados. En los Estados Unidos se están implementando iniciativas tales como el esquema de certificación The U.S. Green Building Council (US GBC) Leadership in Energy and Environmental Design (LEED), para promover edificios que sean ambientalmente responsables, rentables y saludables para vivir y trabajar. El sistema de calificación LEED Green Building es una norma voluntaria que reconoce la evaluación del ciclo de vida (LCA) y el coste del ciclo de vida (LCC) de la construcción de edificios. La selección de productos de aislamiento de edificios puede contribuir a los créditos LEED en diversas categorías, tales como el rendimiento energético y la calidad del aire interior.

35 En una realización de la presente invención, por lo tanto, se proporciona un método para fabricar una espuma de poliisocianurato que comprende sólo retardadores de llama que no contienen halógenos.

40 Los ejemplos de retardadores de llama que no contienen halógeno adecuados incluyen hidróxidos metálicos tales como hidróxido de aluminio y magnesio, retardadores de llama basados en fósforo que incluyen fosfatos orgánicos e inorgánicos, fosfonatos, fosfitos, fosfinatos, etc. y retardadores de llama basados en nitrógeno tales como melamina y derivados de melamina (por ejemplo cianurato, de melamina, polifosfato de melamina, mellem, melón). Ejemplos de compuestos orgánicos que contienen fósforo adecuados se describen en el documento EP 1023367 B1, párrafos [0026] a [0032].

45 Preferiblemente, el retardador de llama que no contiene halógeno es un fosfato orgánico tal como fosfato de trietilo (TEP).

Preferiblemente, el retardador de llama que no contiene halógeno es un fosfonato orgánico tal como fosfonato de dietilo y etilo (DEEP).

50 En general, los retardadores de llama que no contienen halógenos se añaden en una cantidad de 5 a 50 partes en peso, preferiblemente de 10 a 40 partes en peso, más preferiblemente de 15 a 30 partes en peso del retardador de llama por cada 100 partes en peso de la formulación de poliol.

Puesto que todavía se consideran útiles algunos tipos de retardadores de llama halogenados, la presente invención también proporciona un método para fabricar espumas de poliisocianurato usando al menos un retardador de llama halogenado.

Generalmente, dichos retardadores de llama son compuestos aromáticos halogenados, o fosfatos sustituidos con halógeno. Los fosfatos comunes sustituidos con halógeno incluyen fosfato de tris(2-cloroetil), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de cloropropilo y bis(bromopropilo) y difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno.

- 5 Se pueden usar polioles halogenados, que son reactivos y están permanentemente unidos en el polímero. Los ejemplos de polioles halogenados de uso común son PHT-4 diol y/o SAYTEX RB79.

En general, los retardadores de llama halogenados se añaden en una cantidad de 5 a 60 partes en peso, preferiblemente de 5 a 50 partes en peso, más preferiblemente de 10 a 40 partes en peso del retardador de llama por cada 100 partes en peso de la polioli.

- 10 Si se desea, se pueden incorporar diversos aditivos en la mezcla de reacción para producir las espumas de la presente invención. Los ejemplos son expansores de cadena, agentes de reticulación, sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, inhibidores de hidrólisis, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

- 15 En una realización preferida, se incluyen expansores de cadena y/o agentes de reticulación para ayudar a ajustar la reticulación polimérica. A diferencia de los polioles, estos no son polímeros por derecho propio. Los expansores de cadena se agrupan generalmente con una funcionalidad igual a 2. Se representan habitualmente por moléculas de cadena corta o de bajo peso molecular tales como hidroquinona di ( $\beta$ -hidroxietil) éter, etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol (BDO), neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, metildietanolamina, fenildietanolamina, sus combinaciones y similares. Se utilizan con especial frecuencia dipropilenglicol (DPG), 1,4-butanodiol (BDO), dietilenglicol (DEG) y combinaciones de los mismos.

- 20 Los agentes de reticulación se agrupan generalmente por tener una funcionalidad igual a 3 o más. También se representan habitualmente por moléculas de cadena relativamente corta o de bajo peso molecular tales como glicerina, etanolamina, dietanolamina, trimetilolpropano (TMP), 1,2,6-hexanotriol, trietanol-amina, pentaeritritol, N,N,N',N' tetraquis(2 hidroxipropil)etilendiamina, dietil-toluendiamina, dimetiltololuendiamina, combinaciones de los mismos y similares. Son especialmente utilizados glicerina, 1,4-trimetilolpropano (TMP) y combinaciones de los mismos.

- 25 Los expertos en la técnica estarán familiarizados con una amplia gama de expansores de cadena y/o agentes de reticulación adecuados. Cuando se utiliza, el agente de reticulación y/o el expansor de cadena se pueden usar en una cantidad de hasta 8 % en peso de la formulación de polioli.

Las sustancias tensioactivas adecuadas (tensioactivos y emulsionantes) son, por ejemplo, compuestos que sirven para contribuir a la homogeneización de los materiales de partida y pueden ser también adecuados para regular la estructura celular de la espuma.

- 35 Pueden añadirse tensioactivos, incluyendo silicona y orgánicos, para servir como estabilizadores de células. Algunos materiales representativos son, generalmente, copolímeros de bloques de polioxialquileno de polisiloxano, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos 2.834.748; 2.917.480; y 2.846.458. También se incluyen tensioactivos orgánicos que contienen copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxibutileno, como se describen en la patente de Estados Unidos 5.600.019. Otros tensioactivos incluyen poli(éteres de etilenglicol) de alcoholes de cadena larga, sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de sulfato de ácido alílico de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos, ácidos alquilarilsulfónicos y combinaciones de los mismos.

Pueden incluirse tensioactivos, tales como NIAX<sup>TM</sup> L-6900 o DABCO<sup>TM</sup> DC5598, en cualquier cantidad que oscile entre 0 y 6 partes. (NIAX<sup>TM</sup> L-6900 está disponible en Momentive, DABCO<sup>TM</sup> DC5598 está disponible en Air Products).

- 45 Las sustancias tensioactivas también comprenden emulsionantes, tales como las sales de sodio de sulfato de aceite de ricino o de ácidos grasos y también sales de amina de ácidos grasos, por ejemplo oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, sales de amonio o metal alcalino del ácido dodecibencen- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico. Otros emulsionantes de espuma incluyen, por ejemplo, alquifenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aceites de parafina, aceite de ricino o ésteres de ricinoleato.

- 50 Las sustancias emulsionantes se emplean habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, preferiblemente de 1 a 5 partes por cada 100 partes de formulación de polioli.

Los agentes, tales como perfluoroalcanos, son aditivos importantes en el campo de las espumas rígidas, ya que ayudan a regular la estructura celular de la espuma, por lo que pueden usarse con la presente invención.

- 55 Ejemplos de materiales de relleno incluyen talcos, arcillas, sílices, carbonatos de calcio, grafitos, vidrio, negro de carbón, fibras de vidrio u otras cerámicas, o polímeros en polvo tales como poliamida, propileno, ABS o espuma de

poliuretano reciclado. Los materiales de relleno se pueden usar en una cantidad de hasta 20 % en peso de la formulación de polioliol.

5 El método de la presente invención se lleva a cabo en presencia de un agente de soplado físico. Los agentes de soplado físicos adecuados para uso en la presente invención son aquellos que tienen un punto de ebullición por encima de la congelación (0°C). Preferiblemente, al menos un agente de soplado tiene un punto de ebullición por encima de 10°C y más preferiblemente 15°C o superior.

10 La composición de agente de soplado incluye al menos un agente de soplado físico que es un hidrocarburo, hidrofluorocarburo (HFC), fluorocarburo, dialquiléter o un dialquiléter sustituido con flúor, hidroclorofluoroolefina (HCFO), hidrofluoroolefina (HFO) o una mezcla de dos o más de ellos. Los agentes de soplado de estos tipos incluyen, por ejemplo, propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobutano, ciclopentano, éter dimetílico, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). Los ejemplos de agentes de soplado de HFO y HCFO incluyen pentafluoropropenos, tales como HFO-1225yez y HFO-1225ye; tetrafluoropropenos, tales como HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) y HFO-1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno); 15 clorofluoropropenos, tales como, HCFO-1233zd (1,1,1-trifluoro-3-cloropropeno), HCFO-1223 diclorotrifluoropropeno); HCFO-1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno); y 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (FEA-1100). Dichos agentes de soplado se describen en numerosas publicaciones, por ejemplo, las publicaciones WO2008121785A1, WO2008121790A1; US 2008/0125506; US 2011/0031436; US2009/0099272; US2010/0105788 y US2011/0210289. El formiato de metilo y el dimetioximetano son ejemplos adicionales de agente de soplado físico que se puede 20 utilizar. Se prefieren los agentes de soplado de hidrocarburos y hidrofluorocarburos. En una realización adicional, el agente de soplado de hidrocarburo utilizado es ciclopentano.

Debido a la presión reducida en el interior del molde, en la presente invención se pueden usar agentes de soplado que tengan un punto de ebullición elevado, es decir, por encima de 50°C, tal como ciclohexano o metil-ciclohexano. Opcionalmente, los productos que tienen un punto de ebullición inferior a 0°C, tal como por ejemplo isobuteno, se 25 pueden combinar con los otros agentes de expansión mencionados hasta ahora.

Otros agentes de soplado que se pueden usar en combinación con estos compuestos son gases nobles tales como argón, criptón o xenón.

Todos los agentes de soplado físicos anteriormente mencionados se pueden usar como componentes puros así como en forma de mezclas de estos diversos agentes de soplado físicos.

30 El método de la presente invención también utiliza al menos un agente de soplado químico, tal como agua o ácido fórmico. La cantidad total de agente de soplado químico está presente en una cantidad de 0,1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación de polioliol. Preferiblemente, la cantidad de agente de soplado químico es de 0,5 a 4 por ciento en peso.

35 Un contenido de agente de soplado químico que sea demasiado alto puede conducir a una mayor fragilidad (debido al aumento del contenido de enlaces de poliurea) y un aumento de la conductividad térmica (debido a la mayor relación molar de dióxido de carbono con respecto a agente de soplado físico en la composición de gas celular).

40 La espuma de poliisocianurato de la presente invención se prepara mezclando la formulación de polioliol y los componentes de isocianato a aproximadamente 20°C en presencia del agente de soplado físico e inyectándola en una cavidad de molde cerrada que tiene una presión interna de aire por debajo de la presión atmosférica y en condiciones tales que los polioliol y poliisocianato (s) experimentan reacción y curado.

Normalmente no es necesario precalentar los componentes o aplicar calor a la mezcla de reacción para obtener una buena reacción y curado, pero se puede usar si se desea. Sin embargo, la cavidad interna del molde se calienta generalmente, preferiblemente entre 30 y 60°C, más preferiblemente entre 40 y 50°C, para proporcionar un curado superficial adecuado y una adhesión eficaz de la espuma al revestimiento interno de plástico y/o metal.

45 El molde tiene una presión interna, de acuerdo con la presente invención, que es suficiente para proporcionar un buen relleno con la composición de formación de espuma usada. La presión interna del molde puede variar entre 300 y 950 mbar, preferiblemente entre 400 y 950 mbar, y más preferiblemente entre 500 y 900 mbar. La presión interna de aire se controla de tal manera que se pueda obtener la densidad de moldeo con el equilibrio correcto de llenado frente a tiempo de gelificación.

50 Alternativamente, se puede aplicar un vacío justo después de la inyección de la composición de formación de espuma, pero esta no es la opción preferida. Por inyección a presión reducida en el molde, o mediante aplicación de vacío justo después de la inyección, se permite que la composición de formación de espuma fluya y llene la cavidad más rápido y más eficientemente que con el proceso convencional a presión atmosférica, por lo tanto, se pueden usar formulaciones de espuma más viscosas o más reactivas en la presente invención. Las técnicas para aplicar un vacío parcial a una cavidad de molde se conocen en la técnica, véase por ejemplo las patentes de Estados Unidos 5.454.582 y 5.972.260. Antes de la inyección a presión reducida en la cavidad de molde cerrada, la cavidad se 55

puede purgar con un gas inerte, tal como nitrógeno, por motivos de seguridad cuando se usan agentes de soplado inflamables en la formulación de espuma.

5 La densidad moldeada de la espuma es generalmente de 30 a 75 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 35 a 70 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 35 a 65 kg/m<sup>3</sup>. Para obtener las espumas con el intervalo de densidad deseado en condiciones de vacío parcial empleado y para garantizar que toda la cavidad del molde se llena adecuadamente, el molde se llena generalmente hasta un factor de relleno mayor que 1,03 y no mayor que 1,9. Preferiblemente, el factor de relleno se establece de 1,06 a 1,6 y más preferiblemente de 1,1 a 1,5.

10 Ventajosamente, las espumas de poliisocianurato preparadas en la presente invención pueden presentar un comportamiento retardador de llama mejorado cuando se comparan con espumas convencionales producidas a densidad similar usando formulaciones convencionales y un proceso convencional llevado a cabo a presión atmosférica.

15 Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "comportamiento mejorado de retardo de llama" se refiere a la capacidad de la espuma para tener una altura de llama de no más de 15 centímetros cuando se somete a ensayo según EN ISO 11925/2. En ciertas realizaciones, la invención puede ser útil para satisfacer los requisitos de reacción con el fuego de los productos de construcción basados en las nuevas regulaciones Euroclasses (Norma Europea EN 13501).

Los paneles de intercalado de poliisocianurato producidos a partir del proceso de la presente invención se utilizan preferiblemente en el montaje de estructuras para almacenamiento y transporte en frío, tales como enfriadores, camiones refrigerados, vagones refrigerados, etc.

20 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención y no deben interpretarse como limitantes en modo alguno.

A menos que se especifique, los valores de los ejemplos de trabajo están partes en peso. Una descripción de las materias primas utilizadas en los ejemplos es la siguiente:

25 El polioliol 1 es un poli(polioliol de éster) aromático; número de hidroxilo 215 basado en 31,5 % de TPA (ácido tereftálico) 8,5 % de DEG (dietilenglicol) y 60 % de PEG200 (polietilenglicol, 200 de peso molecular).

El polioliol 2 es un poli(polioliol de éter) de oxipropileno-oxietileno con iniciación de resina aromática; número de hidroxilo aproximadamente 200, funcionalidad media de aproximadamente 3,3; donde la resina es un condensado de fenol y formaldehído.

30 El polioliol 3 es un poli(polioliol de éter) con iniciación de sacarosa/glicerina, con una funcionalidad de aproximadamente 7, peso equivalente de aproximadamente 200, e índice de hidroxilo de 280, disponible en The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial VORANOL™ 280.

El polioliol 4 es un poli(polioliol de éter) polioxietileno/polioxipropileno con iniciación de glicerol; número de hidroxilo 32-35; 1,675 peso equivalente; disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ CP-1421.

35 Aditivo 1 Adipato de dimetilo

Retardador de la llama 1 (FR 1) Fosfato de trietilo (TEP)

Retardador de llama 2 (FR 2) Etil fosfonato de dietilo (DEEP)

Retardador de llama 3 (FR 3) Tris (cloroisopropil) fosfato (TCPP)

Tensioactivo DABCO © DC-5598, tensioactivo de silicona; disponible de Air Products

40 Catalizador 1 Acetato de potasio (32%) en glicol; Dabco K2097, disponible de Air Products

Catalizador 2 N,N-dimetilciclohexil amina (DMCHA)

Isocianato VORANATE™ M-220 (poli(polifenilisocianato de metileno) con un contenido total de isocianato de aproximadamente 31 % y una funcionalidad media de 2,7).

45 Todas las espumas se preparan utilizando una máquina Cannon de alta presión equipada con un cabezal mezclador unido al orificio de inyección del molde, en un laboratorio donde la presión atmosférica es de aproximadamente 1.000 mbar (o hPa). La premezcla (formulación de polioliol más agente de soplado) e isocianato se introducen en el cabezal de mezcla a una presión de 90 bares o más, y se inyectan en el molde. El molde es de aluminio con dimensiones de 194x35x6 cm y no tiene ventilación para permitir la creación de una presión inferior en el molde durante la formación de espuma, por lo tanto no hay extrusión de la masa de formación de espuma. La presión interna del molde se controla a través de una tubería conectada a un depósito de amortiguación de 500 litros que

50

5 está conectado a una bomba de vacío de capacidad media (1500 l/min). El vacío en el tanque de amortiguación, y por lo tanto la presión de aire en el molde, se mantiene con válvulas de control. Las espumas producidas en este molde pueden usarse para medir la densidad moldeada, la distribución de densidad, la resistencia a la compresión, la conductividad térmica y la reacción al fuego. La temperatura del molde es de aproximadamente 50°C. El agente de liberación aplicado al molde es ACMOS 37-7900, suministrado por Acmos.

El tiempo de formación de crema es el intervalo de tiempo en segundos desde el comienzo del proceso de mezcla hasta que se produce un cambio visual de los reactivos (cambio de color y/o inicio del crecimiento)

10 Tiempo de formación de gel es el intervalo de tiempo en segundos desde el comienzo del proceso de mezcla hasta que se puede extraer un cordón de espuma, a partir de la espuma que crece, usando una sonda como depresor de lengua.

Densidad de crecimiento libre (FRD) en  $\text{kg/m}^3$  es la densidad medida a partir de un bloque de 100x100x100 mm obtenido a partir del centro de una espuma que crece libremente (a presión de aire ambiente) producida a partir de un peso total de la formulación del sistema de 200 gramos o más. El FRD se expresa en  $\text{kg/m}^3$ .

15 Densidad de relleno mínima (MFD) es la densidad determinada a partir del peso mínimo necesario para llenar completamente el molde (factor de relleno = 0 %) y el volumen de este molde. El MFD se expresa en  $\text{kg/m}^3$ .

Índice de flujo es la relación entre la densidad de relleno mínima/densidad de crecimiento libre, midiéndose la última a presión atmosférica.

20 La desviación media de la densidad es un número calculado sobre la base de la variación de la densidad medida en diferentes muestras de ensayo (mínimo de 17 muestras) 35 x 10 x 6 cm cortado a partir del panel moldeado 194 x 35 x 6 cm).

Densidad aplicada es la densidad determinada a partir del peso inyectado en la cavidad interna del molde y el volumen de esta cavidad interna del molde. La densidad aplicada se expresa en  $\text{kg/m}^3$ .

La resistencia a la compresión de la espuma en kPa se mide perpendicularmente a las caras principales del panel moldeado, según EN ISO 844 (2009).

25 Se mide la conductividad térmica a 10°C en  $\text{mW}\cdot\text{m}^{\circ}\text{K}$ , flujo de calor perpendicular a las caras principales del panel moldeado), de acuerdo con la norma europea EN12667.

La altura de la llama en cms se mide de acuerdo con EN ISO 11925-2.

Liberación total de calor en  $\text{MJ/m}^2$ ; pico de liberación de calor en  $\text{kW/m}^2$ ; y producción total de humo en  $\text{m}^2/\text{m}^2$  se miden utilizando un equipo de calorímetro de cono de acuerdo con (ISO-5660-1).

### 30 Ejemplos

Se produjeron las formulaciones basadas en retardadores de llama que contienen halógeno de acuerdo con los componentes de la Tabla 1.

**Tabla 1**

No. del sistema	1	2	3	4
Poliol 1	25,43	25,43	25,43	25,43
Poliol 2	22,1	22,1	22,1	22,1
Poliol 3				
Poliol 4				
Aditivo 1				
FR 1				
FR 2	8,51	8,51	8,51	8,51
FR 3	33,81	33,81	33,81	33,81

ES 2 651 388 T3

No. del sistema	1	2	3	4
Tensioactivo	4	4	4	4
Catalizador 1	2,05	2,05	2,05	2,05
Catalizador 2	0,25	0,25	0,25	0,25
Ácido fórmico	3,4	3,4	3,4	3,4
agua	0,45	0,45	0,45	0,45
Total	100	100	100	100
Índice	400	300	400	300
c/i-pentano *	6	6	10	10
Isocianato	216	162	216	162
* Es una mezcla 70/30 p/p de ciclo-/isopentano.				

5 Las formulaciones de poliol/agentes de soplado se mezclaron con el isocianato y se inyectaron en un molde a presión ambiente de aproximadamente 1000 mbar para producir una espuma convencional (Ejemplos Comparativos 1-4) y los moldes se mantuvieron a 900 mbar (Ejemplos 1-4). Las propiedades de las espumas producidas se muestran en la Tabla 2. Las formulaciones 3 y 4 (ejemplos comparativos 3 y 4) utilizan un nivel más alto de agente de soplado de hidrocarburo para obtener densidades comparables a las obtenidas en los Ejemplos 1 y 2.

**Tabla 2**

	Sistema 1		Sistema 2		Sistema 3	Sistema 4
	Ej. Comp 1	Ej. 1	Ej. Comp 2	Ej. 2	Ej. Comp 3	Ej. Comp 4
Presión del molde (bar)	1	0,9	1	0,9	1	1
Tiempo(s) de formación de crema	7		4		10	7
Tiempo(s) de formación de gel	64		51		90	60
Densidad de crecimiento libre (kg/m <sup>3</sup> )	33,2		27,5		30,5	26,5
MFD (g/l)	46,5	41,05	39,3	35,05	41,93	37,8
Índice de Flujo	1,401	1,236	1,429	1,275	1,375	1,426
Densidad Aplicada (g/l)	51,96	43,20	45,76	39,14	46,80	41,60
Desviación media de la densidad	1,248	0,811	0,938	0,568	0,805	n.d.
Resistencia a la compresión (kPa)	287	181	209	141	205	134

## ES 2 651 388 T3

	Sistema 1		Sistema 2		Sistema 3	Sistema 4
	Ej. Comp 1	Ej. 1	Ej. Comp 2	Ej. 2	Ej. Comp 3	Ej. Comp 4
EN ISO 11925-2, altura de llama (cm)	6	5	8	6	11	12
ISO 5660-1, pico de liberación de calor (kW/m <sup>2</sup> )	86,7	81,0	76,1	68,1	87,3	n.d.

Se produjeron formulaciones de retardo de llama que no contenían halógeno de acuerdo con los componentes de la Tabla 3.

**Tabla 3**

No. del sistema	5	6	7	8	9	10
Poliol 1	48,3	49,2	49,2	49,2	23	23
Poliol 2	20,6	20,6	20,6	20,6	10,6	10,75
Poliol 3					35	35
Poliol 4				7		
Aditivo 1				7		
FR 1	15	15	15		15	15
FR 2	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
FR 3						
Tensioactivo	4	4	4	4	4	4
Catalizador 1	1,1	1,1	0,9	1,2	1,25	1
Catalizador 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,35	0,25
Ácido fórmico	1,8	1,1	0,5	1,8	1,8	1,8
agua	0,5	0,3	0,2	0,5	0,5	0,5
Total	100	100	99,1	100	100	99,8
Índice	350	350	350	350	350	230
c/i-pentano	6,5	10	12,5	6,8	7,5	5
% moles HC/tot. mmoles B.A	57,4	77,4	88,8	50,9	60,9	64,2
Isocianato (partes en peso)	191	168	149	191	213	139

5

Las formulaciones de poliol/agentes de soplado se mezclaron con el isocianato y se inyectaron en un molde a presión ambiente de aproximadamente 1000 mbar para producir una espuma convencional (Ejemplo Comparativo 5

y Ejemplo Comparativo 8) y los moldes se mantuvieron a 900 mbar (Ejemplos 3-6 y Ejemplos Comparativos 10 y 12). Los ejemplos comparativos 6, 7, 9, 11 se producen vertiendo la mezcla reactiva en una bolsa y midiendo la reactividad y FRD.

Tabla 4

	Sistema 5		Sistema 6		Sistema 7		Sistema 8		Sistema 9		Sistema 10	
	Ej. Comp 5	Ej. 3	Ej. Comp 6	Ej. 4	Ej. Comp 7	Ej. 5	Ej. Comp 8	Ej. 6	Ej. Comp 9	Ej. Comp 10	Ej. Comp 11	Ej. Comp 12
Presión del molde (bar absoluto)	1	0,9	1	0,9	1	0,9	1	0,9	1	0,9	1	0,9
Tiempo(s) de formación de crema	11		10		10		9		12		8	
Tiempo(s) de formación de gel	75		60		63		74		97		78	
Densidad de crecimiento libre (kg/m <sup>3</sup> )	38,55		34,82		33,8		35,2		39,06		35,3	
MFD 50°C (g/l)	60,3	54,28	n.d.	49,26	n.d.	50,47	55,2	51,15	n.d.	51,05	n.d.	50,48
Índice de flujo 50°C	1,56	1,408	n.d.	1,41	n.d.	1,49	1,57	1,45	n.d.	1,31	n.d.	1,43
Densidad Aplicada (g/l)	n.d.	57		51,7		53	58,7	53,7		53,6		53
Desviación media de densidad		0,655		0,62		0,63		0,56		0,63		0,63
Resistencia a la compresión (kPa)	n.d.	228		136		129	174	196		184		172
Conductividad térmica 10°C (mW.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		22,31		22,4		21,62		21,65		22,96		23,12
EN ISO 11925-2, altura de llama (cm)	<b>5,5</b>	4		6,5		7,5		5		8		10
ISO-5601-1, Liberación total de calor (MJ/m <sup>2</sup> )	n.d.	15,7		14,5		16	17,5	14,3		15,6		n.d.
ISO 5660-1, Producción total de humo (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	n.d.	338		225		243	331	206		394		n.d.

Tabla 5

	Sistema 5				
	Ej. 3	Ej. 3a	Ej. 3b	Ej. 3c	Ej. 3d
Presión del molde de Brett a 50°C (bar)	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Densidad Aplicada (g/l)	57	57,7	52	57,3	52,1
Desviación media de densidad	0,655	0,4	0,43	0,39	0,5
Resistencia a la compresión (kPa)	228	279,3	194,2	274,7	224,6
Conductividad térmica 10°C (mW/m ° K)	22,31	22,15	22,64	23,24	22,7
Estética	Buena	Muy buena	Buena	Muy buena	Buena
relleno	OK	OK	OK	OK	OK

5 Para determinar la versatilidad del presente proceso, se usa el Sistema 5 para producir espumas a diversas presiones para determinar la densidad aplicada y para observar visualmente las propiedades estéticas de los paneles aislados producidos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5 anterior. La estética se refiere a la observación visual de la cantidad y el tamaño de los huecos.

Los resultados de las Tablas 2 y 4 muestran que las espumas de la presente invención (Ejemplos 1-6) cumplen los requisitos para la Euroclase E de reacción frente al fuego según la norma EN ISO 11925-2 (altura de llama inferior a 15 cm) y presentan un buen perfil de reacción.

10 Como puede verse en los Ejemplos 1 y 2 de la Tabla 2, las espumas de la presente invención (moldeadas a 900 mbar) muestran propiedades de altura de llama reducidas en comparación con espumas de la misma formulación, producidas bajo condiciones de presión convencional. Por ejemplo, la altura de la llama del sistema 1, moldeada a 1000 mbar es de 6 cm, mientras que la altura de la llama del sistema 1 moldeada a 900 mbar es de sólo 5 cm.

15 Los Ejemplos 1 y 2 también demuestran que el pico de la liberación térmica producido por las espumas moldeadas a 900 mbar es menor que el de las espumas moldeadas a 1000 mbar.

20 Como puede verse en la Tabla 4, la formulación que no contiene halógeno del Ejemplo 3 y 6 moldeada a 900 mbar, también tiene propiedades de llama significativamente mejores que la espuma de la misma formulación moldeada a 1000 mbar. La reducción de 10 por ciento en la presión del aire del molde conduce, junto con las densidades aplicadas reducidas, a una reducción en la altura de la llama EN ISO 11925-2, en una reducción de la liberación total de calor y una reducción significativa en el humo total producido.

Los sistemas 9 y 10 no entran dentro del alcance de la presente invención. El sistema 9 no comprende una mezcla de poliols que sea al menos 35 por ciento en peso de poli(poliol de éster) aromático. El sistema 10 tampoco comprende una mezcla de poliols que sea al menos 35 por ciento en peso de poli(poliol de éster) aromático y tampoco tiene un índice de isocianato mayor que 250.

25 Como puede verse en la Tabla 4, los sistemas de la presente invención (es decir, los ejemplos 3-6 que comprenden una mezcla de poliols constituida por al menos 35 por ciento en peso de poli(poliol de éster) aromático y que tiene un índice de isocianato superior a 250), dan como resultado espumas que tiene propiedades de llama mejoradas con respecto a las espumas de los sistemas 9 y 10, cuando se moldean a 900 mbar. Por ejemplo, la altura de llama del sistema 10, moldeada a 900 mbar es de 10 cm, mientras que la altura de llama de los ejemplos 3-6, moldeada a 900 mbar son todas menores o iguales a 7,5 cm. Además, el humo total producido por el sistema 9, moldeado a 900 mbar, es significativamente mayor que el humo total producido por cualquiera de los ejemplos 3-6 cuando se moldea a 900 mbar.

30 Como puede verse en las Tablas 4 y 5, el método de la invención permite la producción de espumas PIR caracterizadas por un excelente aislamiento térmico. Además, como se muestra en la Tabla 5, el método permite controlar fácilmente el llenado de la cavidad y la distribución del material (desviación de la densidad), ajustando la presión absoluta en la cavidad del molde.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a una realización preferida, se apreciará que son posibles varias modificaciones dentro del alcance de la invención.

5 En la presente memoria descriptiva, a menos que se indique expresamente lo contrario, la palabra "o" se utiliza en el sentido de un operador que devuelve un valor verdadero cuando se cumple una o ambas de las condiciones establecidas, en oposición al operador "exclusivo o" que requiere que sólo se cumpla una de las condiciones. La palabra "comprender" se utiliza en el sentido de "incluir" en vez de "consistir en".

**REIVINDICACIONES**

1.- Un método de preparación de una espuma de poliisocianurato (PIR), que comprende:

A) inyectar en una cavidad de molde cerrada, en el que dicha cavidad de molde está a una presión absoluta de 300 a 950 mbar, una mezcla de reacción que comprende:

- 5 a) un poliisocianato orgánico;
- b) una mezcla de polioles, en la que la mezcla de polioles comprende un poli(poliol de éster) aromático, en el que el poli(poliol de éster) aromático representa al menos 35 por ciento en peso de la cantidad total de poliol;
- c) un catalizador de trimerización;
- 10 d) al menos un retardador de llama;
- e) opcionalmente sustancias auxiliares; y
- f) un componente de agente de soplado,

en el que dicha mezcla de reacción tiene un índice de isocianato mayor que 250; y

B) curar para formar una espuma de poliisocianurato.

15 2.- Un método de preparación de un panel de intercalado que tiene dos cubiertas exteriores y un núcleo de espuma estructural intermedio de poliisocianurato (PIR), que comprende llevar a cabo el método de la reivindicación 1, en el que dicha cavidad de molde cerrada está definida por las dos cubiertas exteriores y un bastidor anular.

3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el poli(poliol de éster) aromático representa al menos 50 por ciento en peso de la cantidad total de poliol.

20 4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la mezcla de reacción tiene un índice de isocianato mayor que 350.

5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la presión absoluta de la cavidad del molde es de 800 a 950 mbar.

25 6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el componente de agente de soplado comprende un agente de soplado físico y químico.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el agente de soplado químico es agua, ácido fórmico o una combinación de los mismos.

8. El método según la reivindicación 6 ó 7, en el que el agente de soplado físico es pentano.

30 9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la espuma tiene una densidad aplicada de 30 a 75 kg/m<sup>3</sup>.

10. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la mezcla de reacción comprende adicionalmente un tensioactivo de silicona.

11. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el retardador de llama es un retardador de llama que no contiene halógeno.

35 12. Un panel de intercalado que comprende dos cubiertas exteriores y un núcleo intermedio de espuma estructural de poliisocianurato (PIR), en el que el núcleo de espuma PIR se produce a partir de una mezcla de reacción que comprende:

- a) un poliisocianato orgánico;
- 40 b) una mezcla de polioles, en la que la mezcla de polioles comprende más de 35 % en peso de poli(poliol de éster) aromático y de 10 a 65 % en peso de poliol con iniciación de novolaca basado en el peso total de poliol;
- c) al menos un catalizador de curado y/o soplado;
- d) al menos un catalizador de trimerización;
- e) al menos un retardador de llama;

f) opcionalmente al menos un tensioactivo de silicona;

g) al menos un agente de soplado químico seleccionado entre agua y ácido fórmico; y

h) pentano,

en donde la mezcla de reacción tiene un índice de isocianato mayor que 350.