

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 205**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/14** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 101/00** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2010 PCT/US2010/027563**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10114703**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2010 E 10710724 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2414423**

54 Título: **Espumas de poliuretano y poliisocianurato con rendimiento de curado y comportamiento al fuego mejorados**

30 Prioridad:

**01.04.2009 US 165620 P**

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

**12.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GOLINI, PAOLO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 681 205 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano y poliisocianurato con rendimiento de curado y comportamiento al fuego mejorados

### Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a espumas de poliuretano y poliisocianurato. Más particularmente, se refiere a dichas espumas preparadas a partir de poliéster polioles aromáticos que muestran una procesabilidad mejorada en un intervalo de espesores, y también, un comportamiento al fuego mejorado.

#### 2. Antecedentes de la técnica

10 Las espumas de poliuretano y poliisocianurato son ampliamente usadas como materiales aislantes en la industria de la construcción. De forma habitual, estas espumas son espumas rígidas de celdillas cerradas que contienen, dentro de las celdillas, un gas de baja conductividad, tal como un hidrocarburo (HC). Las composiciones formadoras de espuma, al ser líquidas, pueden usarse en aplicaciones de moldeado *in situ*; aplicaciones pulverizadas; y para formar paneles o placas de espuma rígida. Los paneles, que pueden producirse por tecnología de proceso continuo o discontinuo, pueden incluir un revestimiento, tal como una hoja de metal, a la que se adhiere la espuma. Estos paneles se pueden denominar paneles de tipo sándwich.

15 Desafortunadamente, estas espumas, que con frecuencia se forman a partir de poliéster polioles y metilen difenil diisocianato (MDI, por sus siglas en inglés) en una relación MDI/poliol de más de 150, pueden tener desventajas. Un problema frecuente es que las espumas pueden mostrar un bajo rendimiento de curado, lo que da lugar a defectos tales como contracción y deformación. Otro problema puede relacionarse con el comportamiento al fuego, dado que los requisitos de los ensayos oficiales se tornan cada vez más estrictos. Un ejemplo de un requisito más estricto son las nuevas regulaciones de Euroclasses, tales como la EN 13823.

20 Para muchas espumas de poliuretano y poliisocianurato, el poliéster poliol empleado es una estructura de base aromática. Si bien tales espumas tienen muchos usos, se ha descubierto que la inclusión de al menos algo de poliéster poliol alifático puede ofrecer beneficios. Por ejemplo, el documento US 2006/0047011 A1 describe que las espumas de poliisocianurato preparadas a partir de poliéster polioles alifáticos pueden mostrar una resistencia mejorada al fuego, una conductividad térmica menor, una fragilidad reducida y una adherencia mejorada a las superficies. Una baja viscosidad permite un uso potencial en espumas para pulverización. Los polioles alifáticos usados en ellas se basan en una combinación de ácidos adípico, glutárico, succínico y nítrico con agua, esterificados con etilenglicol. Estos polioles tienen números de hidroxilo (OH) superiores a 200 y viscosidades del orden de 2.000 mPa\*s.

25 En otro ejemplo, el documento US 2001/0003758 describe una combinación de poliéster polioles alifáticos y aromáticos útil para la preparación de espumas rígidas de poliuretano modificado con isocianurato. Las espumas tienen un índice de isocianato que varía desde 80 hasta 380.

30 El documento EP 1.435.366 A1 describe una composición de poliol que comprende un poliéter poliol aromático, preferiblemente a base del producto de condensación de un fenol con un aldehído y como agente de expansión, ácido fórmico. La composición de poliol encuentra utilidad en la fabricación de espumas de poliuretano y particularmente, de poliisocianurato con atractivas características ignífugas y de generación reducida de humo.

35 A pesar de lo descrito más arriba, aún existe la necesidad de contar con espumas de poliuretano y poliisocianurato que muestren mejoras en el rendimiento del curado y el comportamiento al fuego. Estas y otras características pueden encontrarse en la presente invención.

### Compendio de la invención

40 En un aspecto la invención proporciona una formulación de espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende: (a) un poliol formulado que comprende (i) de 20 a 60 % en peso de un poliéster poliol aromático con un número de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g y una funcionalidad igual o mayor que 2; (ii) de 10 a 30 % en peso de un poliéter poliol de tipo Novolac; y (iii) de 5 a 40 % en peso de un poliol iniciado con sacarosa o sorbitol con un número de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 4; basándose todos los porcentajes en el poliol formulado en su totalidad; (b) un poliisocianato; y (c) un agente de expansión; de manera tal que el índice estequiométrico del isocianato respecto al poliol formulado es de 100 a 250; y en el que la formulación de espuma es adecuada para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato que muestra una procesabilidad y un comportamiento al fuego mejorados en comparación con las espumas de poliuretano o poliisocianurato preparadas a partir de formulaciones de espuma que son las mismas salvo por el poliol formulado. La invención incluye el poliol formulado y una espuma hecha con la formulación dada.

50 En otro aspecto, la invención proporciona un método para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende poner en contacto en condiciones formadoras de espuma: (a) un poliol formulado que comprende (i)

de 20 a 60 % en peso de un poliéster polioli aromático con un número de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g y una funcionalidad igual o mayor que 2; (ii) de 10 a 30 % en peso de un poliéter polioli de tipo Novolac; (iii) de 5 a 40 % en peso de un polioli iniciado con sacarosa o sorbitol con un número de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 4; basándose todos los porcentajes en el polioli formulado en su totalidad; (b) un poliisocianato; y (c) un agente de expansión; con un índice de isocianato que varía desde 100 a 250; para formar una espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato. La invención también incluye una espuma preparada por este método.

### Descripción detallada de las realizaciones

La invención ofrece mejoras tanto en el proceso como en las propiedades que resultan ventajosas en la industria de poliuretanos y poliisocianuratos. Como se emplea en esta memoria, el término "poliisocianurato" incluye tanto espumas de poliisocianurato como espumas de poliisocianurato modificadas con uretano (PU-PIR, por sus siglas en inglés).

Polioli formulado

#### 1) Poliéster polioli aromático

El primer componente es un poliéster polioli aromático. Como se emplea en esta memoria, el término "aromático" hace referencia a compuestos orgánicos con al menos un anillo conjugado de enlaces dobles y sencillos alternados, que imparte una estabilidad general a los compuestos. La expresión "poliéster polioli", como se emplea en esta memoria, incluye cualquier cantidad minoritaria de polioli sin reaccionar que permanece después de la preparación del poliéster polioli y/o polioli no esterificado (por ejemplo, glicol) agregado después de la preparación del poliéster polioli. Si bien el poliéster polioli aromático puede prepararse a partir de materiales reactivos sustancialmente puros, pueden ser ventajosos materiales de partida más complejos, tales como poli(tereftalato de etileno). Otros residuos son los residuos de proceso de tereftalato de dimetilo (DMT), que son residuos de desecho o restos de la fabricación de DMT.

El poliéster polioli aromático puede contener opcionalmente, por ejemplo, átomos de halógeno y/o puede ser no saturado, y en general, puede prepararse a partir de la misma selección de materiales de partida como se describió con anterioridad, pero al menos uno del polioli o del ácido policarboxílico, de preferencia el ácido, es un compuesto aromático que tiene un contenido de anillo aromático (expresado como el porcentaje en peso de grupos que contienen al menos un anillo aromático por molécula) que es al menos 50 % en peso, basado en el peso total del compuesto, y de preferencia mayor que 50 % en peso, es decir que es de naturaleza predominantemente aromática. Los poliéster polioles con un componente ácido que comprende ventajosamente al menos 30 % en peso de residuos de ácido ftálico, o residuos de sus isómeros, son particularmente útiles. Preferiblemente, el contenido de anillos aromáticos del poliéster polioli aromático es de 70 a 90 % en peso, basado en el peso total del compuesto. Los poliéster polioles aromáticos de preferencia son los poliéster polioles en bruto obtenidos por transesterificación de residuos de reacción en bruto o de resinas de poliéster residuales.

El poliéster polioli aromático también se caracteriza porque tiene un número de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g, y en ciertas realizaciones, una funcionalidad que es igual o mayor que 2. En realizaciones preferidas, el número de hidroxilo varía desde mayor que 50 hasta 400 mg de KOH/g, y en realizaciones más preferidas, el número de hidroxilo varía desde 150 hasta 300 mg de KOH/g. La funcionalidad puede variar desde 1,5 hasta 8, pero en ciertas realizaciones no limitantes, puede variar desde 2 hasta 8, y aún en otras realizaciones no limitantes, puede variar desde 2 hasta 6.

#### 2) Poliéter polioli de tipo Novolac

El segundo componente es un poliéter polioli de tipo Novolac. Los poliéter polioles de tipo Novolac son los productos de alcoxilación de una resina de fenol-formaldehído que se forma por la reacción de eliminación de fenol con formaldehído en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido acético glacial, seguida por ácido clorhídrico concentrado. Usualmente, se agrega una pequeña cantidad de catalizador o catalizadores ácidos en un fenol miscible, tal como ácido p-toluensulfónico, seguido por formaldehído. El formaldehído reaccionará entre dos fenoles para formar un puente de metileno, creando un dímero por sustitución aromática electrófila entre las posiciones *orto* y *para* del fenol y del formaldehído protonado. Este dímero es el bisfenol F. Otro ejemplo es el bisfenol A, que es el producto de condensación de acetona con dos fenoles. A medida que aumenta la concentración de dímeros, también pueden formarse trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores. Sin embargo, dado que la relación molar entre formaldehído y fenol se controla en algo menos que 1, no se completa la polimerización. De esta forma, el Novolac puede ser alcoxilado luego para conseguir un peso molecular hasta un nivel deseado, convenientemente desde 300 hasta 1500, y en ciertas realizaciones no limitantes, desde 400 hasta 1000.

Los fenoles que pueden usarse para preparar el iniciador de Novolac incluyen: o-, m- o p-cresoles, etilfenol, nonilfenol, p-fenilfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenol)propano, beta-naftol, beta-hidroxiantraceno, p-clorofenol, o-bromofenol, 2,6-dicloro-fenol, 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-carboetoxifenol, 4-cloro-metilfenol, y sus mezclas. Se prefiere especialmente que los fenoles usados para preparar los poliéter

polioles de tipo Novolac sean no sustituidos.

Pueden producirse poliéter polioles de tipo Novolac adecuados, por ejemplo, haciendo reaccionar un aducto condensado de fenol y formaldehído con uno o más óxidos de alquileo, que incluyen óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Dichos polioles, a veces denominados polioles iniciados con Novolac, son conocidos por los expertos en la técnica, y pueden obtenerse por métodos tales como los descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses N° 2.838.473, 2.938.884, 3.470.118, 3.686.101 y 4.046.721. Habitualmente, los materiales de partida de Novolac se preparan haciendo reaccionar un fenol (por ejemplo, un cresol) con de 0,8 a 1,5 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 3 a 5 unidades de fenol por molécula. Luego, se hace reaccionar la resina Novolac con un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de isobutileno para formar un producto oxialquilado que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo. Para los fines de la presente invención, los polioles de Novolac preferidos son los que tienen una media de 3 a 6 restos hidroxilo por molécula y un número de hidroxilo medio de 100 a 500 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 a 300 mg de KOH/g.

3) Poliol iniciado con sacarosa o sorbitol

Un tercer componente requerido del poliol formulado es un poliol iniciado con sacarosa o sorbitol. Este poliol es un poliéter poliol, y puede tener un número de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 4. Incluso puede desearse particularmente en algunas realizaciones una funcionalidad incluso mayor, que varíe desde 4,5 hasta 6,0.

La sacarosa puede obtenerse de caña de azúcar o de remolacha azucarera, miel, sorgo, azúcar de arce y frutas. Los medios de extracción, separación y preparación del componente sacarosa varían según la fuente, pero estos son ampliamente conocidos y puestos en práctica a escala comercial por los expertos en la técnica.

El sorbitol puede obtenerse por hidrogenación de D-glucosa sobre un catalizador de hidrogenación adecuado. Los lechos fijos y tipos de equipos similares son especialmente útiles para esta reacción. Los catalizadores adecuados pueden incluir, por ejemplo, catalizadores Raney™ (Grace-Davison), tales como los empleados por Wen, Jian-Ping, et al., "Preparation of sorbitol from D-glucose hydrogenation in gas-liquid-solid three-phase flow airlift loop reactor", *The Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 4, pp. 403-406 (Wiley Interscience, 2004). Los catalizadores de rutenio-carbono y níquel-aluminio son solo dos de los muchos catalizadores posibles.

En una realización alternativa, la preparación de sorbitol puede comenzar con un hidrolizado de almidón que ha sido hidrogenado. El almidón es un material natural derivado del maíz, del trigo y de otras plantas productoras de almidón. Para formar el hidrolizado, la molécula polimera de almidón puede romperse en oligómeros más pequeños en el enlace de éter entre anillos de glucosa, para producir glucosa, maltosa y oligo- y poli-sacáridos de mayor peso molecular. Las moléculas resultantes, con anillos de hemiacetal de glucosa como unidades de extremos, pueden luego ser hidrogenados para formar sorbitol, maltitol y oligo- y poli-sacáridos hidrogenados. Los hidrolizados de almidón hidrogenados se encuentran disponibles en el mercado y son económicos, con frecuencia en forma de jarabes y proporcionan el beneficio agregado de ser un recurso renovable. Este método puede requerir además, una separación de la glucosa, antes de la hidrogenación, o del sorbitol después de la hidrogenación, para preparar un poliol adecuado iniciado con sorbitol a partir del mismo. En general, la hidrogenación reduce o elimina la tendencia de las unidades de los extremos a producir la forma de hidroxialdehído de la glucosa. Por lo tanto, pueden encontrarse menos reacciones secundarias del sorbitol, tales como la condensación aldólica y las reacciones de Cannizzaro. Además, el poliol final comprenderá cantidades reducidas de subproductos.

El poliol iniciado con sacarosa o sorbitol puede producirse polimerizando óxidos de alquileo sobre el iniciador especificado en presencia de un catalizador adecuado. En una realización, cada uno de los iniciadores puede alcoxilarse individualmente en reacciones separadas y los polioles resultantes sermezclados para lograr el componente deseado del poliol formulado. En otra realización, los iniciadores se pueden mezclar entre sí antes de la alcoxilación, sirviendo así de co-iniciadores, antes de la preparación del componente de poliol con un número de hidroxilo y una funcionalidad deseados.

Para lograr la alcoxilación, el óxido de alquileo o la mezcla de óxidos de alquileo puede agregarse al o a los iniciadores en cualquier orden, y puede agregarse en cualquier número de incrementos o agregarse continuamente. La adición al reactor de más de un óxido de alquileo al mismo tiempo da lugar a un bloque con una distribución aleatoria de moléculas de óxido de alquileo, un bloque denominado hetérico. Para producir un polioxialquileno de bloques de un óxido de alquileo seleccionado, se agrega una primera carga de óxido de alquileo a una molécula iniciadora en un recipiente reacción. Después de la primera carga, puede agregarse una segunda carga y la reacción puede llegar a completarse. Cuando la primera carga y la segunda carga tienen composiciones relativas diferentes de óxidos de alquileo, el resultado es un polioxialquileno de bloques. Se prefiere producir polioles de bloques de esta manera cuando los bloques así formados son todos de óxido de etileno, o todos de óxido de propileno, o todos de óxido de butileno, pero también son posibles composiciones intermedias. Los bloques pueden ser agregados en cualquier orden, y puede haber cualquier número de bloques. Por ejemplo, es posible agregar un primer bloque de óxido de etileno, seguido de un segundo bloque de óxido de propileno. Como alternativa, puede

agregarse un primer bloque de óxido de propileno, seguido de un bloque de óxido de etileno. También puede agregarse un tercer bloque y bloques siguientes. La composición de todos los bloques debe elegirse de manera tal que se le dé al material final, las propiedades requeridas para su aplicación pretendida.

El(los) agente(s) de expansión

- 5 También se incluye en la composición de polioliol un agente de expansión químico, que puede seleccionarse basándose, en parte, en la densidad deseada de la espuma final. En ciertas realizaciones no limitantes, pueden seleccionarse agentes de expansión hidrocarbonados. Por ejemplo, pueden usarse agentes de expansión hidrocarbonados o hidrohalecarbonados que contienen flúor, y en algunos casos, pueden servir para reducir o reducir aún más la viscosidad, y de esta manera, mejorar la capacidad de pulverización. Entre estos se encuentran, por ejemplo, butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, isómeros n- e i-pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano, cicloalcanos incluyendo ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y sus combinaciones, HFC-245fa (1,1,1,3,3-pentafluoropropano), HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano), HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) y combinaciones de dos o más de los anteriores. Estos hidrocarburos y/o hidrocarburos que no contienen flúor, son preferiblemente usados en una cantidad tal, que el total de agente de expansión incluyendo el hidrofurocarbono, no sea más de 15 partes, más deseablemente no más de 10 partes, basándose en 100 partes del total de la composición de polioliol.

- Un agente de expansión químico opcional que puede seleccionarse es el ácido fórmico u otro ácido carboxílico. El ácido fórmico puede usarse en una cantidad de 0,5 a 8 partes por cada 100 partes en peso de la composición de polioliol. En ciertas realizaciones no limitantes, el ácido fórmico está presente en una cantidad desde 0,5 partes y más preferiblemente desde 1 parte hasta 6 partes y más preferiblemente hasta 3,5 partes en peso. Si bien el ácido fórmico es el ácido carboxílico de preferencia, también se contempla que pueden emplearse cantidades minoritarias de otros ácidos mono- y poli-carboxílicos alifáticos, tales como los descritos en la patente estadounidense N° 5.143.945, incluyendo ácido isobutírico, ácido etilbutírico, ácido etilhexanoico y sus combinaciones.

- Además o en lugar del agente de expansión ácido fórmico u otro ácido carboxílico, también puede seleccionarse opcionalmente agua como un agente de expansión químico. El agua está presente, en algunas realizaciones no limitantes, en una cantidad desde 0,5 hasta 10 partes, y preferiblemente desde 1 hasta 6 partes, por cada 100 partes en peso del polioliol formulado. Al preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato, con el fin de facilitar y obtener características de procesamiento deseables, es ventajoso no exceder de 4 partes de agua, preferiblemente no más de 2,5 partes de agua, y más preferiblemente no más de 1,5 partes de agua, por cada 100 partes de composición de polioliol. La omisión de agua es deseable en algunas realizaciones no limitantes.

- Por último, también pueden usarse ventajosamente carbamatos, que liberan dióxido de carbono durante el proceso de formación de espuma, y sus aductos, como agente de expansión químico opcional adicional. Dichos agentes se describen con mayor detalle, por ejemplo, en las patentes estadounidenses N° 5.789.451 y 6.316.662 y en la patente europea EP 1.097.954.

- 35 Proporciones en el polioliol formulado

- Los tres componentes requeridos mínimos del polioliol formulado (sin incluir el o los agentes de expansión) están presentes, en ciertas realizaciones no limitantes, en intervalos de proporciones específicos con el fin de mejorar su capacidad de almacenamiento después ser combinados. Si bien el poliéster polioliol aromático puede variar desde 20 hasta 60 % en peso, basándose en el peso del polioliol formulado en su totalidad, el poliéter polioliol de tipo Novolac puede variar desde 10 hasta 30 % en peso, preferiblemente desde 20 hasta 30 % en peso. Es deseable en algunas realizaciones que el poliéster polioliol aromático esté limitado a un intervalo desde 20 hasta 40 % en peso. El polioliol iniciado con sacarosa o sorbitol está presente deseablemente en una cantidad que varía desde 5 hasta 40 % en peso, sobre la misma base. También pueden seleccionarse combinaciones de más de uno de cada tipo de polioliol, siempre que sus porcentajes combinados en el polioliol formulado en su totalidad cumplan con los intervalos establecidos. El agente de expansión hidrocarbonado o hidrohalecarbonado, ya sea que se incluya en el polioliol formulado o que se introduzca por separado durante la preparación de la espuma, está presente deseablemente en una cantidad de 2 a 15 partes, sobre la base de 100 partes del polioliol formulado, y más deseablemente en una cantidad de 4 a 10 partes sobre la misma base.

El poliisocianato

- 50 Con el fin de preparar una espuma de poliisocianurato, es necesario hacer reaccionar la composición de polioliol con un componente de poliisocianato en condiciones apropiadas de formación de espuma. En Estados Unidos de América, se hace referencia al componente de poliisocianato como "componente A" (en Europa, como "componente B"). La selección del componente A puede realizarse a partir de una amplia variedad de poliisocianatos, incluyendo, sin limitación los conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, pueden emplearse poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, prepolímeros basados en isocianato y sus mezclas. Estos pueden incluir además isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, y en particular, isocianatos aromáticos y más particularmente, aromáticos multifuncionales. Asimismo, son particularmente preferidos los polifenil-polimetilen poliisocianatos (PMDI).

Otros poliisocianatos útiles en la presente invención incluyen 2,4- y 2,6-toluendiisocianato y las mezclas isoméricas correspondientes; 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difeníl-metanodiisocianato y las mezclas isoméricas correspondientes; mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difeníl-metanodiisocianatos y polifenil polimetileno poliisocianatos (PMDI); y mezclas de PMDI y toluendiisocianatos. También son útiles en la presente memoria los compuestos de isocianato alifáticos y cicloalifáticos, tales como 1,6-hexametilendiisocianato; 1-isocianato-3,5,5-trimetil-3-isocianatometilciclo-hexano; 2,4- y 2,6-hexahidrotoluen-diisocianato y sus mezclas isoméricas correspondientes; y 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diciclohexil-metanodiisocianato y sus mezclas isoméricas correspondientes. Asimismo, es útil en la presente invención el 1,3-tetra-metilenxilendiisocianato.

Asimismo, se usan ventajosamente para el componente A los denominados isocianatos multifuncionales modificados, es decir, productos que se obtienen por reacciones químicas de los diisocianatos y/o poliisocianatos anteriores. Como ejemplo, están los poliisocianatos que contienen ésteres, ureas, biurets, alofanatos y, preferiblemente, carbodiimidias y/o uretonomina, y diisocianatos o poliisocianatos que contienen grupos uretano y/o isocianurato. También pueden usarse poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretonomina y/o anillos de isocianurato, con contenidos de grupos isocianato (NCO) de 120 a 40 % en peso, más preferiblemente de 20 a 35 % en peso. Estos incluyen, por ejemplo, poliisocianatos basados en 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenílmetanodiisocianato y sus mezclas isoméricas correspondientes, 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato y sus mezclas isoméricas correspondientes; mezclas de difenilmetano-diisocianatos y PMDI; y mezclas de toluendiisocianatos y PMDI y/o difenilmetano-diisocianatos.

Los prepolímeros adecuados para su uso como componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención son los prepolímeros con un contenido de NCO de 2 a 40 % en peso, más preferiblemente de 4 a 30 % en peso. Estos prepolímeros se preparan por la reacción de los di- y/o poli-isocianatos con materiales que incluyen dioles y trioles de peso molecular inferior, pero también se pueden preparar con compuestos de hidrógeno activo multivalentes, tales como di- y tri-aminas y di- y tri-toles. Los ejemplos individuales incluyen poliisocianatos aromáticos que contienen grupos uretano, preferiblemente con un contenido de NCO de 5 a 40 % en peso, más preferiblemente de 20 a 35 % en peso, obtenidos por reacción de diisocianatos y/o poliisocianatos con, por ejemplo, polioles tales como dioles, trioles, oxialquilenglicoles, dioxialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles de peso molecular inferior, con pesos moleculares de hasta 800. Estos polioles pueden ser empleados individualmente o en mezclas de di- y/o poli-oxialquilenglicoles. Por ejemplo, se pueden usar dietilenglicoles, dipropilenglicoles, polioxietilenglicoles, etilenglicoles, propilenglicoles, butilenglicoles, polioxipropilenglicoles y polioxipropileno-poli-oxi-etilenglicoles. Asimismo, pueden usarse poliéster polioles, así como también alquil-dioles, tales como butano-diol. Otros dioles también útiles incluyen bishidroxietil- o bishidroxipropil-bisfenol A, ciclohexano-dimetanol y bishidroxietil-hidroquinona.

Las formulaciones de prepolímero útiles que pueden emplearse en la presente invención como componente del poliisocianato son: (i) poliisocianatos con un contenido de NCO de 8 a 40 % en peso que contienen grupos carbodiimida y/o grupos uretano, a partir de 4,4'-difenílmetano-diisocianato o una mezcla de 4,4'- y 2,4'-difenílmetanodiisocianatos; (ii) prepolímeros que contienen grupos NCO, con un contenido de NCO de 2 a 35 % en peso, basado en el peso del prepolímero, preparado por reacción de polioles, con una funcionalidad preferiblemente de 1,75 a 4 y un peso molecular de 800 a 15.000, con 4,4'-difenílmetano-diisocianato, o una mezcla de 4,4'- y 2,4'-difenílmetano-diisocianato, o una mezcla de (i) y (ii); y (iii) 2,4'- y 2,6-toluen-diisocianato y sus mezclas isoméricas correspondientes.

El PMDI en cualquiera de sus formas es el poliisocianato más preferido para su uso en la presente invención. Cuando se usa, preferiblemente tiene un peso equivalente entre 125 y 300, más preferiblemente de 130 a 175, y una funcionalidad media mayor que 1,5. Más preferido, es una funcionalidad media de 1,75 a 3,5. La viscosidad del componente de poliisocianato es preferiblemente de 25 a 5000 centipoises (cP) ( 0,025 a 5 Pa\*s), pero se prefieren los valores de 100 a 1000 cP a 25°C ( 0,1 a 1 Pa\*s) para facilitar el procesamiento. Se prefieren viscosidades similares cuando se seleccionan componentes de poliisocianato alternativos. Aún así, se selecciona preferiblemente el componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención del grupo que consiste en MDI, PMDI, un prepolímero de MDI, un prepolímero de PMDI, un MDI modificado y sus mezclas.

En proporción, se desea que la relación entre el componente A y el componente B (poliisocianato y polioliol formulado) varíe desde 100 hasta 250, es decir, un índice de isocianato de 1 a 2,5; en algunas realizaciones no limitantes, el índice de isocianato es deseablemente de 1,5 a 1,8, es decir, las denominadas espumas "de índice medio".

#### Componentes opcionales de la formulación

También se pueden incluir otros polioles en el polioliol formulado y/o en la formulación final, además de los tres indicados más arriba en la presente memoria según se requiera, y, si se incluyen, son considerados parte del componente B de la formulación. Si bien estos materiales adicionales se incluyen habitualmente como parte del componente B durante el proceso de formulación, son tratados en la presente memoria separadamente porque se consideran opcionales. Dichos materiales pueden incluir uno o más de otros poliéter o poliéster polioles del tipo empleado habitualmente en los procesos para preparar espumas de poliuretano y/o poliisocianurato. También pueden estar presentes otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, por ejemplo, polioéter polioles, poliéster amidas y poliacetales que contienen grupos hidroxilo, policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, polioxialquilenol poliéteres terminados en amina, y preferiblemente, poliéster polioles,

polioxialquileno poliéter polioles y polioles con dispersión de injertos. Asimismo, pueden emplearse mezclas de dos o más de los materiales arriba mencionados. En muchas realizaciones, dichos polioles tienen de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula, una funcionalidad molar media de al menos 3 o más, y un número de hidroxilo mayor que 100 mg de KOH/g, y en ciertas realizaciones, mayor que 300 mg de KOH/g.

5 En algunas realizaciones no limitantes, el polirol formulado también puede incluir uno o más prolongadores de cadenas y/o agentes de reticulación. Cuando se seleccionan, los prolongadores de cadena pueden ser alcoholes bifuncionales de bajo peso molecular, en particular los que tienen un peso molecular de hasta 400, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol y sus mezclas. Los agentes de reticulación, en muchas realizaciones, son al menos trifuncionales, y se pueden seleccionar, por ejemplo, de alcoholes de bajo peso  
10 molecular, tales como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol o sus mezclas.

La formulación de la presente invención puede incluir además aditivos o modificadores tales como los conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden emplearse tensioactivos, catalizadores, retardantes de la llama y/o cargas. Uno o más catalizadores de trimerización son de particular importancia. El catalizador de trimerización empleado puede ser cualquiera de los conocidos por los expertos en la técnica que catalicen la trimerización de un compuesto de  
15 isocianato orgánico para formar el resto de isocianurato. Para catalizadores de trimerización de isocianato típicos, véase *The Journal of Cellular Plastics*, noviembre/diciembre de 1975, página 329; y las patentes estadounidenses N° 3.745.133, 3.896.052, 3.899.443, 3.903.018, 3.954.684 y 4.101.465. Los catalizadores de trimerización típicos incluyen sales de glicina, catalizadores de trimerización de aminas terciaria, sales de ácidos carboxílicos con metal alcalino y mezclas de estas clases de catalizadores. Especies preferidas dentro de las clases son N-2-hidroxi-5-  
20 nonilfenil-metil-N-metilglicinato de sodio, N,N-dimetilciclohexil-amina, y sus mezclas. También se incluyen en los componentes de catalizadores preferidos los epóxidos descritos en la patente estadounidense N° 3.745.133.

Otra categoría de catalizadores que se pueden incluir es la de los catalizadores de amina, incluyendo cualquier compuesto orgánico que contenga al menos un átomo de nitrógeno terciario y que sea capaz de catalizar la reacción de hidroxilo/isocianato entre el componente A y el componente B. Clases típicas de aminas incluyen N-  
25 alquilmorfolinas, N-alquilalcanolaminas, N,N-dialquilociclohexilaminas y alquilaminas en las que los grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, butilo y sus formas isoméricas, y aminas heterocíclicas. Típicos pero sin limitación son trietilendiamina, tetrametiletildiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, triamilamina, piridina, quinolina, dimetilpiperazina, piperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etil-morfolina, 2-  
30 metilpropanodiamina, metiltrietildiamina, 2,4,6-(tridimetilamino-metil)fenol, N,N',N"-tris(dimetilamino-propil)sim-hexahidrotiazina, y sus mezclas. Un grupo preferido de aminas terciarias de las que se puede hacer una selección comprende bis(2-dimetilamino-etil)éter, dimetilciclohexilamina, N,N-dimetil-etanolamina, trietilendiamina, trietilamina, 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, N,N',N-etilmorfolina y sus mezclas.

Asimismo, se puede usar un catalizador sin amina en la presente invención. Típicos de dichos catalizadores son compuestos organometálicos de bismuto, plomo, estaño, titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio,  
35 aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, zirconio, y sus combinaciones. Para fines ilustrativos, se incluyen solamente nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, naftenato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio, glicolato de antimonio y sus combinaciones. Una clase preferida incluye las sales estannosas de ácidos carboxílicos, tales como acetato estannoso, octoato estannoso, 2-etilhexoato estannoso, 1-metilimidazol y laurato estannoso, así como también las sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos,  
40 tales como diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño, dimaleato de dibutil-estaño, diacetato de dioctil-estaño y sus combinaciones. Pueden incluirse catalizadores tales como NIAX™ A-1, POLYCAT™ 9 y/o POLYCAT™ 77, en cantidades de 1 a 8 partes, en total, del componente B. (NIAX™ A-1 es comercializado por General Electric. POLYCAT™ 9 y POLYCAT™ 77 son comercializados por Air Products). Pueden incluirse catalizadores adicionales, tales como TOYOCAT™ DM 70 u otros catalizadores de gelificación, en cantidades que varían desde 0 hasta 2  
45 partes. (TOYOCAT™ DM 70 es comercializado por Tosoh Corporation).

Si bien la formulación básica permite preparar espumas con un comportamiento al fuego mejorado, como se define más abajo en la presente memoria, en algunas realizaciones, puede ser deseable mejorar aún más el rendimiento al fuego incluyendo, como aditivos, uno o más retardantes de la llama bromados o no bromados, tales como fosfato de  
50 tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloropropilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de diamonio, varios compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de alúmina, poli(cloruro de vinilo) y sus combinaciones. También se pueden incorporar en las formulaciones agentes dispersantes, estabilizadores de celdillas y tensioactivos.

Pueden agregarse tensioactivos, incluyendo tensioactivos orgánicos y tensioactivos a base de silicona, para actuar como estabilizantes de las celdillas. Algunos materiales representativos se comercializan con las denominaciones  
55 SF1109, L520, L521 y DC193, que son generalmente copolímeros de bloques de polisiloxano-polioxialquileno, tales como los descritos en las patentes estadounidenses N° 2.834.748, 2.917.480 y 2.846.458. También se incluyen tensioactivos orgánicos que contienen copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxibutileno, tal como los descritos en la patente estadounidense N° 5.600.019. Es particularmente deseable emplear una cantidad minoritaria de un tensioactivo para estabilizar la mezcla de la reacción formadora de espuma hasta su curado. Otros  
60 tensioactivos incluyen polietilenglicol-éteres de alcoholes de cadena larga, sales de alcanolaminas o aminas terciarias de ésteres sulfato ácido de alilo de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos, ácido alquilarilsulfónicos y sus

combinaciones.

Dichos tensioactivos se emplean en cantidades suficientes para estabilizar la reacción de formación de espuma contra el colapso y la formación de grandes celdillas irregulares. Típicamente, para este propósito, es suficiente desde 0,2 hasta 3 partes del tensioactivo por cada 100 partes en peso del polioliol formulado. Los tensioactivos, tales como DABCO™ DC5598, se pueden incluir en cualquier cantidad que varíe desde 0 hasta 6 partes. (DABCO™ DC5598 es comercializado por Air Products).

Otros aditivos pueden incluir, aunque sin limitación, negro de carbono y colorantes, cargas y pigmentos. Los ejemplos pueden incluir sulfato de bario, carbonato de calcio, grafito, negro de carbono, dióxido de titanio, óxido de hierro, microesferas, trihidrato de alúmina, wollastonita, fibras de vidrio preparadas (cortadas o continuas), y fibras de poliéster y otras fibras poliméricas, así como también varias de sus combinaciones.

#### Preparación de espumas

El polímero de poliuretano o poliisocianurato preparado de acuerdo con el proceso de la presente invención es, en ciertas realizaciones no limitantes, un polímero rígido, espumado, de celdillas cerradas. Dicho polímero se prepara, típicamente, mezclando íntimamente los componentes de reacción, es decir, un componente de polioliol/agente de expansión (que consiste esencialmente o que comprende el polioliol formulado y el agente de expansión definidos anteriormente en la presente memoria), junto con un componente de isocianato, es decir, al menos dos corrientes; o un componente de polioliol (que consiste esencialmente o que comprende el polioliol formulado definido anteriormente en la presente memoria), un componente de agente de expansión y un componente de isocianato, es decir, al menos tres corrientes, en el que el componente de polioliol formulado y el agente de expansión se mezclan justo antes de ponerse en contacto con el componente de isocianato a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada durante un período corto. Pueden incluirse corrientes adicionales, según se desee, para introducir diversos catalizadores y otros aditivos. Puede realizarse una mezcla de corrientes en un aparato pulverizador, un cabezal de mezcla con o sin un mezclador estático para combinar el componente de polioliol y el agente de expansión, o un recipiente, y luego, pulverizar o depositar de otra manera la mezcla de reacción sobre un sustrato. Este sustrato puede ser, por ejemplo, una lámina de revestimiento rígida o flexible hecha de una hoja de metal u otro material, que incluye otra capa de poliuretano o poliisocianurato similar o diferente que se transporta, de forma continua o discontinua, a lo largo de una línea de producción, o directamente sobre una cinta transportadora.

En realizaciones alternativas, la mezcla de reacción puede verterse en un molde abierto o puede distribuirse por un equipo de colocación en un molde abierto o simplemente depositarse en un lugar para el que esté destinada, es decir, una aplicación de vertido *in situ*, tal como entre las paredes interna y externa de una estructura. En el caso de la deposición sobre una lámina de revestimiento, puede aplicarse una segunda lámina sobre la parte superior de la mezcla depositada. En otras realizaciones, la mezcla puede ser inyectada en un molde cerrado, con o sin asistencia de vacío para el llenado de cavidades. Si se emplea un molde, lo más típico es que esté calentado.

En general, dichas aplicaciones pueden lograrse usando las técnicas de prepolímero o semiprepolímero conocidas como de una sola etapa usadas junto con métodos de mezclado convencionales. La mezcla, al reaccionar, toma la forma del molde o se adhiere al sustrato para producir un polímero de poliuretano o de poliisocianurato de una estructura más o menos predefinida, que luego se deja curar en el lugar o en el molde, ya sea parcial o totalmente. Las condiciones adecuadas para promover el curado del polímero incluyen una temperatura típicamente de 20°C a 150°C, preferiblemente de 35°C a 75°C, y más preferiblemente de 45°C a 55°C. En general, dichas temperaturas permitirán retirar el polímero suficientemente curado del molde, que luego se usa, habitualmente en 1 a 10 minutos y más habitualmente de 1 a 5 minutos después de mezclar los reaccionantes. Las condiciones óptimas de curado dependerán de los componentes particulares, incluyendo los catalizadores y las cantidades usadas para preparar el polímero y también el tamaño y la forma del artículo fabricado.

El resultado puede ser una espuma rígida en forma de planchas, un artículo moldeado, una cavidad rellena, incluyendo, aunque sin limitación, un tubo o pared aislante o estructura de casco, una espuma pulverizada, una espuma espumada o un producto estratificado fabricado en forma continua o discontinua, incluyendo, aunque sin limitación, un estratificado o producto estratificado formado con otros materiales, tales como tablero aglomerado, placa de escayola, plásticos, papel, metal o una de sus combinaciones. Ventajosamente, las espumas de poliuretano y poliisocianurato preparadas en la presente invención pueden mostrar una procesabilidad mejorada cuando se las compara con espumas de formulaciones y métodos de preparación similares, salvo por las formulaciones que no comprenden el polioliol formulado específico usado en la presente invención. Como se emplea en esta memoria, la expresión "procesabilidad mejorada" hace referencia a la capacidad de la espuma para mostrar menos defectos, que pueden incluir, aunque sin limitación, contracción y deformación. Esta mejora puede ser particularmente ventajosa cuando se usa la invención en la fabricación de paneles de tipo sándwich. Se prefiere que dichos niveles reducidos de contracción y deformación sean menos de 0,5 % de deformación lineal, según se ensaya de acuerdo con la Norma Europea EN 1603 a 80°C, registrando las dimensiones de la muestra después de 20 horas. Los paneles de tipo sándwich pueden ser definidos, en algunas realizaciones, comprendiendo al menos una capa relativamente plana (es decir, una capa con dos dimensiones relativamente grandes y una dimensión relativamente pequeña) de la espuma rígida, enfrentada a cada lado de sus laterales de dimensiones más grandes con al menos una capa, por cada lado, de material flexible o rígido, tal como una lámina o una capa más gruesa de



un metal u otro material que proporcione estructura. Dicha capa en ciertas realizaciones, puede servir de sustrato durante la formación de la espuma.

Asimismo ventajosamente, las espumas de poliuretano y poliisocianurato preparadas en la presente invención pueden mostrar un comportamiento mejorado al fuego cuando se comparan con espumas de formulaciones y métodos de preparación similares salvo por las formulaciones que no comprenden el polioli formulado específico usado en la presente invención. Como se emplea en la presente memoria, la expresión "comportamiento mejorado al fuego" hace referencia a la capacidad que tiene la espuma para mostrar un comportamiento al fuego B2, que se define por tener una altura de llama no mayor que 15 centímetros cuando se ensaya de acuerdo con la Norma Alemana DIN 4102. En ciertas realizaciones, la invención puede ser útil para satisfacer requisitos frente al fuego basados en las nuevas reglamentaciones de Euroclasses (Norma Europea EN 12823).

Además, las espumas de poliisocianurato y poliuretano de la invención pueden mostrar propiedades de curado mejoradas, incluyendo una resistencia mejorada a la compresión en bruto (abreviadamente GCS por sus iniciales en inglés) y una post-expansión reducida en el momento de desmoldeo seleccionado de la espuma. El ensayo para determinar estas propiedades se describe en las notas al pie de la Tabla 1 y de la Tabla 3, respectivamente. Estas características pueden ser particularmente ventajosas cuando se emplea la invención para producir paneles de aislamiento de tipo sándwich.

La descripción anterior pretende ser general y no pretende incluir todas las posibles realizaciones de la invención. Similarmente, los ejemplos siguientes se dan solamente a título ilustrativo y no pretenden de ninguna manera definir ni limitar la invención.

## Ejemplos

Los materiales empleados en los ejemplos y/o en los ejemplos comparativos incluyen los siguientes, en orden alfabético. CM265 es una mezcla aditiva de agua y VORANOL™ RN490 (50/50 en peso).

CP1055 es VORANOL™ CP1055, con un número de hidroxilo de 165 mg de KOH/g y una funcionalidad de 3, comercializado por The Dow Chemical Company.

CURITHANE™ 52 es N-(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil)-N-metilglicina de sodio en dietilenglicol.

DABCO™ DC5598 es un tensioactivo de silicona patentado, comercializado por Air Products.

DABCO™ K2097 es un catalizador de trimerización a base de acetato de potasio.

IP 585 es Polyol IP 585, un polioli de oxipropileno-oxietileno iniciado con resina aromática (polioli de tipo Novolac) con un número de hidroxilo de 195 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 3,3.

La expresión "otros componentes" incluye carbonato de propileno.

PEG 200 es polietilenglicol con un peso molecular medio de alrededor de 200.

PEG 400 es polietilenglicol con un peso molecular medio de alrededor de 400.

TERATE™ 2541V es un poliéster polioli aromático, con un número de hidroxilo de alrededor de 240 mg de KOH/g, comercializado por INVISTA.

TERCAROL™ 5902 es un polioxipropileno polioli iniciado con toluendiamina, con un número de hidroxilo de 385 mg de KOH/g, comercializado por INVISTA.

TMR es carboxilato de N-(2-hidroxiopropil)-N-trimetilamonio al 75 % en etilenglicol.

VORANATE™ M600 es un diisocianato de difenilmetano en bruto superior con una funcionalidad de 2,9 comercializado por The Dow Chemical Company.

VORANOL™ 1010L es un polipropilenglicol con un número de hidroxilo de 112 mg de KOH/g. Es comercializado por The Dow Chemical Company.

VORANOL™ P400, un dioli basado en poli(óxido de propileno) con un peso molecular de 400, que es comercializado por The Dow Chemical Company.

VORANOL™ RA640 es un poliéter polioli preparado por propoxilación de etilendiamina y tiene un número de hidroxilo de 640 mg de KOH/g. Es comercializado por The Dow Chemical Company.

VORANOL™ RN490 es un polioxipropileno polioli iniciado con sacarosa-glicerina, con un número de hidroxilo de 485 mg de KOH/g.

Ejemplo 1 y Ejemplos comparativos 2 a 5

5 Se preparan cinco polioles formulados, incluyendo cada uno un poliol iniciado con sacarosa (VORANOL™ RN490) y un poliol de tipo Novolac (IP 585). Solo el Ejemplo 1 incluye un poliéster poliol aromático, que es TERATE™ 2541V; los Ejemplos comparativos reemplazan el poliéster poliol alifático por un poliéster poliol de funcionalidad equivalente. Luego, el poliol formulado para los Ejemplos comparativos 2 a 5, se combina con un prolongador de cadena, y para el Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos 2 a 5, un retardante de la llama, un tensioactivo de silicona, catalizadores, agua y otros componentes. Luego, se hace reaccionar la mezcla con un isocianato (VORANATE™ M600) y n-pentano con un índice de 1,8, para formar una espuma de expansión. libre. Las composiciones de cada formulación se muestran en la Tabla 1. Se analizan las propiedades de curado midiendo la resistencia a la compresión en bruto a los cinco (5) minutos, y los resultados también se muestran en la Tabla 1. Por último, se analiza el comportamiento al fuego de cada una de las espumas de acuerdo con la Norma Alemana DIN 4102, con los resultados mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente (partes en peso)	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
VORANOL™ RN490	25	25	25	25	25
TERATE™ 2541V	27,65	--	--	--	--
TERCAROL™ 5902	--	--	--	--	--
IP 585	21,65	21,65	21,65	21,65	21,65
PEG 200	--	27,65	--	--	--
PEG 400	--	--	27,65	--	--
VORANOL™ P400	--	--	--	27,65	--
VORANOL™ 1010L	--	--	--	--	27,65
Fosfato de tricloroisopropilo	6,58	6,58	6,58	6,58	6,58
Fosfato de trietilo	7,72	7,72	7,72	7,72	7,72
DABCO™ DC5598	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
DABCO™ K2097	1	1	1	1	1
Dimetilciclo-hexilamina	1,1	1,1	1,1	1,6	1,8
Agua	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Otros componentes	5,8	5,8	5,8	5,2	5
Mezcla total	100	100	100	100	100
n-pentano	7	7	7	7	7
Índice de PMDI	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Propiedades de curado, GCS* (kPa) a los 5 min.	85	65	68	72	71
Comportamiento al fuego DIN 4102 (cm)	15,5	19	20	21	21

-- indica ausente en la formulación.

15 \*GCS (resistencia a la compresión en bruto): Dicha resistencia se mide en una espuma de expansión libre producida dentro de una caja de madera (20x20x20 cm), retirada 2 minutos después del inicio de la reacción, y colocada (perpendicular a la dirección de la expansión.) en una base de madera de 5x5 cm que se mantiene sobre la placa inferior de un instrumento Instron 10 kN. Se mueve la placa superior del Instron a los 5 minutos para presionar la espuma a una velocidad constante (20 mm por minuto). El valor de la GSC obtenido se expresa en kPa.

Se observa que el Ejemplo 1 muestra propiedades mejoradas de curado (ensayo de resistencia a la compresión en bruto, GCS) y de comportamiento al fuego (ensayo de la Norma Alemana DIN 4102, que mide la altura de la llama).

Ejemplos comparativos 6 a 10

- 5 Con fines comparativos, se preparan cinco formulaciones de acuerdo con la Tabla 2, usando el mismo método de formulación y los mismos medios que los usados para el Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos 2 a 5. Los resultados del Ejemplo comparativo 6 muestran que la combinación de un poliéster polioli aromático con un poliéter polioli aromático que no es un polioli de tipo Novolac no mejora las propiedades de curado cuando se comparan con los Ejemplos comparativos 7 a 10.

Tabla 2

Componente (partes en peso)	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10
VORANOL™ RN490	25	25	25	25	25
TERATE™ 2541V	27,65	--	--	--	--
TERCAROL™ 5902	21,65	21,65	21,65	21,65	21,65
IP 585	--	--	--	--	--
PEG 200	--	27,65	--	--	--
PEG 400	--	--	27,65	--	--
VORANOL™ P400	--	--	--	27,65	--
VORANOL™ 1010L	--	--	--	--	27,65
Fosfato de tricloroisopropilo	6,58	6,58	6,58	6,58	6,58
Fosfato de trietilo	7,72	7,72	7,72	7,72	7,72
DABCO™ DC5598	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
DABCO™ K2097	1	1	1	1	1
Dimetil-ciclohexil-amina	1	1	1	1,6	1,8
Agua	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Otros componentes	5,8	5,8	5,8	5,2	5
Mezcla total	100	100	100	100	100
n-pentano	7	7	7	7	7
Índice de PMDI	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Propiedades de curado, GCS(kPa) a los 5 min.	79	82	80	83	78
Comportamiento al fuego DIN 4102 (cm)	16,5	20	22	21	21

10

-- indica ausente en la formulación.

Ejemplo comparativo 11 y Ejemplos 12 y 13

- 15 Se preparan tres formulaciones de espuma usando una máquina formadora de espuma a alta presión y los mismos métodos de evaluación que en los Ejemplos y Ejemplos comparativos anteriores, con las formulaciones mostradas en la Tabla 3. En este caso, los Ejemplos 12 y 13 contienen, cada uno, un poliéster polioli aromático, mientras que no lo contiene el Ejemplo comparativo 11.

ES 2 681 205 T3

Tabla 3

	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
<b>Componentes (partes en peso)</b>			
IP 585	52	29,65	21,65
RA640	9,56	3	3
CP1055	5	5	5
DABCO™ DC5598	1,43	1,8	1,8
Fosfato de trietilo	7,72	7,72	7,72
Fosfato de tricloropropilo	6,58	6,58	6,58
VORANOL™ RN490	14,52	25	25
TERATE™ 2541V	--	19,65	27,65
CURITHANE™ 52	1,6	--	--
Agua	1,49	--	--
Mezcla total	99,9	100	100
<b>Relaciones de los componentes</b>			
Mezcla de poliol	100	100	100
Aditivo CM265	1,18	--	--
Agua	--	1,75	1,75
TMR	0,64	--	--
Dimetil-ciclohexil-amina	1,28	1	0,9
DABCO™ K2097	--	1,1	1,1
n-pentano	6,1	7,1	7,1
VORANATE™ M600	160	164	169
Índice	1,63	1,8	1,8
Densidad de expansión libre (abreviadamente F.R.D. por sus s)	36,5	37	37,1
Reactividad, tiempo de formación de crema/tiempo de gelificación (s)	7/35	7/35	8/36
<b>Molde de DCP (15x50x50 cm), densidad de espuma; 15 % de sobre-embasado frente a la densidad de expansión libre</b>			
Post-expansión* (%) a los 14 minutos	4,5	3	3
Post-expansión* (%) a los 12 minutos	4,9	3,3	3,5

## ES 2 681 205 T3

	Ejemplo comparativo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
<b>Ensayo de GCS</b>			
4 min. (kPa)	63	70	68
6 min. (kPa)	82	94	90
8 min. (kPa)	101	111	107
DIN 4102, altura de la llama (cm)	19	17	15

-- indica ausente en la formulación.

5 \* El porcentaje de post-expansión es la diferencia entre el espesor máximo de la espuma moldeada (15x50x50 cm) (medida después del desmoldeado en un tiempo fijo y cortándola de esquina a esquina) y el espesor original multiplicado por 100.

Se observa que los Ejemplos 12 y 13 muestran propiedades mejoradas de curado (resultados de post expansión reducida y de resistencia mejorada a la compresión en bruto) y propiedades mejoradas de comportamiento al fuego (ensayo de la Norma Alemana DIN 4102, medición de altura de la llama), frente al Ejemplo comparativo 11.

**REIVINDICACIONES**

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

(a) un poliol formulado que comprende:

- 5 (i) de 20 a 40 % en peso de un poliéster poliol aromático que tiene un número de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 2;
- (ii) de 10 a 30 % en peso de un poliéter poliol de tipo Novolac; y
- (iii) de 5 a 40 % en peso de un poliol iniciado con sacarosa o con sorbitol que tiene un número de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 4;

basándose todos los porcentajes en el peso del poliol formulado en su totalidad;

10 (b) un poliisocianato; y

(c) un agente de expansión;

de tal manera que el índice estequiométrico entre el poliisocianato y el poliol formulado es de 100 a 250; y

15 en donde la formulación de espuma es adecuada para la preparación de una espuma de poliuretano o poliisocianurato que muestra una procesabilidad y un comportamiento al fuego mejorados en comparación con las espumas de poliuretano o poliisocianurato preparadas a partir de formulaciones de espuma que son las mismas excepto por el poliol formulado.

2. La formulación de la reivindicación 1, en donde el poliéster poliol aromático se selecciona entre poliéster polioles aromáticos con un componente ácido que comprende al menos 30 % en peso de residuos de ácido ftálico, o residuos de sus isómeros.

20 3. La formulación de la reivindicación 2, en donde el poliéster poliol aromático tiene un contenido de anillos aromáticos de 70 a 90 % en peso, basado en el peso total del compuesto.

4. La formulación de la reivindicación 1, en donde el poliéster poliol aromático se obtiene por transesterificación de residuos o desechos de reacción en bruto.

25 5. La formulación de la reivindicación 1, en donde el poliéster poliol aromático tiene un número de hidroxilo que varía desde mayor que 50 mg de KOH/g hasta 400 mg de KOH/g.

6. La formulación de la reivindicación 5, en donde el número de hidroxilo varía desde 150 hasta 300.

7. La formulación de la reivindicación 1, en donde el poliéster poliol aromático tiene una funcionalidad que varía desde 2 hasta 8.

8. La formulación de la reivindicación 1, en donde el poliol de tipo Novolac tiene un peso molecular de 300 a 1500.

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

10. Un poliol formulado que comprende:

- (a) de 20 a 40 % en peso de un poliéster poliol aromático que tiene un número de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 2;
- (b) de 10 a 30 % en peso de un poliéter poliol de tipo Novolac; y
- 35 (c) de 5 a 40 % en peso de un poliol iniciado con sacarosa o sorbitol que tiene un número de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 4.

11. Un método para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato, que comprende poner en contacto, en condiciones de formación de espuma:

(a) un poliol formulado que comprende:

- 40 (i) de 20 a 40 % en peso de un poliéster poliol aromático que tiene un número de hidroxilo mayor que 50 mg de KOH/g y una funcionalidad igual o mayor que 2;
- (ii) de 10 a 30 % en peso de un poliéter poliol de tipo Novolac; y
- (iii) de 5 a 40 % en peso de un poliol iniciado con sacarosa o sorbitol que tiene un número de hidroxilo mayor que 200 mg de KOH/g y una funcionalidad de al menos 4;

basándose todos los porcentajes en el peso del polioliol formulado en su totalidad;

(b) un poliisocianato; y

(c) un agente de expansión;

5 con un índice de isocianato que varía desde 100 hasta 250; para formar una espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato.

**12.** El método de la reivindicación 11, en donde el polioliol formulado, el poliisocianato y el agente de expansión se ponen en contacto como dos corrientes, tres corrientes o más de tres corrientes.

10 **13.** El método de la reivindicación 12, en donde las corrientes mezcladas se pulverizan o depositan sobre un sustrato y en donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en una lámina de revestimiento rígida, una lámina de revestimiento flexible, una capa de poliuretano o poliisocianurato similar o diferente, o una cinta transportadora.

**14.** El método de la reivindicación 13, en donde se forma un panel de tipo sándwich.

**15.** La espuma de la reivindicación 9, en donde la espuma es una capa en un panel de tipo sándwich.