

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 536**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76	(2006.01)	C08K 5/521	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)	C08K 5/00	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)	C08G 101/00	(2006.01)
C08G 18/38	(2006.01)	C09K 21/00	(2006.01)
C08G 18/20	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
B05D 1/02	(2006.01)		
C08J 9/00	(2006.01)		
C08J 9/14	(2006.01)		
C09K 3/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.10.2015 PCT/US2015/056795**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16069356**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2015 E 15791827 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3212690**

54 Título: **Formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente calificado B2 para aberturas de ventanas**

30 Prioridad:
30.10.2014 US 201462072474 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.01.2019

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:
**CRAIN, STEVEN P.;
MASSUEGER, LARS y
BOEHM, CAROLIN**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 695 536 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

Formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente calificado B2 para aberturas de ventanas

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente que logra una calificación B2 en la prueba de DIN 4102 y que es adecuada para usar en el sellado de aberturas de ventanas.

Introducción

10 Las aberturas de ventanas en estructuras de edificios ofrecen ubicaciones exigentes para el aislamiento. Las aberturas de ventanas típicamente tienen huecos entre los marcos de ventanas y la estructura de soporte alrededor de la abertura de ventanas. Los huecos son una fuente de fugas de energía si no están sellados y aislados. El aislamiento/sellador de espuma polimérica en aerosol es una opción común y deseable para llenar estos huecos de ventanas. En particular, una espuma de poliuretano en aerosol de un componente (OCF) es una opción deseable para aislar huecos de ventanas.

15 Los huecos de ventanas proporcionan desafíos técnicos para el aislante/sellador. Para sellar el espacio de ventanas, el aislante/sellador se debe adherir a los materiales estructurales que definen el espacio y permanecer adherido a estos materiales estructurales a medida que experimentan expansión y contracción térmica con los cambios climáticos y cambios estructurales a medida que se asienta la estructura del edificio. Por lo tanto, el adhesivo estructural debe ser un material adhesivo, pero también debe ser un material flexible.

20 Por conveniencia en la aplicación, es deseable que el aislante /sellador sea un material de espuma en aerosol, más particularmente una formulación de OCF para evitar las dificultades asociadas con la medición de múltiples componentes, como se requiere en las formulaciones de espuma de poliuretano en aerosol de dos componentes. Al mismo tiempo, la espuma formada por la formulación de OCF debe ser suficientemente flexible no solo para moverse con los materiales estructurales a los que se adhiere, sino también para ajustarse a la separación de la brecha sin deformar los miembros estructurales que definen la brecha. Si una formulación de espuma en aerosol se expande con fuerza en una espuma rígida, la expansión puede mover los materiales estructurales que definen la brecha y, de ese modo, hacer que las penetraciones destinadas a ajustarse dentro de una abertura de ventanas ya no se ajusten adecuadamente en la abertura.

25 La OCF debe formar una estructura de espuma de celda abierta para permitir que el agente de soplado escape de la espuma y permitir que la humedad escape de los huecos de ventanas, pero al mismo tiempo inhiba el flujo de aire excesivo para no tener propiedades aislantes. Por lo tanto, es deseable que una espuma tenga una velocidad de flujo de aire entre 0,001 litros por segundo (L/s) y 0,02 L/s según lo determinado por ASTM D3574.

30 Se ha realizado una gran cantidad de investigación y desarrollo para identificar una formulación de OCF que cumpla con estos requerimientos para usar como aislante/sellador de la brecha de ventanas. Ver, por ejemplo, los documentos WO2014/033231A1 y WO 02/12367A1 para dos solicitudes de patente publicadas que brindan soluciones propuestas para formulaciones de OCF para usar en huecos de ventanas. El documento EP2360197 describe composiciones de prepolímero de poliisocianato, obtenidas mediante la mezcla de poliisocianatos con compuestos que tienen grupos reactivos con isocianato, propelente, retardantes de llama, catalizadores, agentes quelantes y, opcionalmente, otros aditivos, donde los poliisocianatos se usan en una cantidad, relacionada con los componentes usados, de modo que hay más grupos isocianato contenidos que grupos reactivos con isocianato. Se incluyen reivindicaciones independientes para: (1) un recipiente a presión que contiene una composición de prepolímero de poliisocianato estable al almacenamiento; y (2) una espuma de poliuretano retardante de llama, obtenida al poner en contacto la composición de prepolímero de poliisocianato con agua.

35 Un desafío adicional para los materiales aislantes/ selladores de ventanas de OCF es ahora la necesidad de lograr cierto rendimiento de retardante de llama para cumplir con la restricción del código. En particular, se requiere que la OCF logre una calificación B2 en las pruebas DIN 4102 en algunos países. Los ejemplos en el documento WO2014/033231A1 muestran que una calificación B2 solo se logra cuando la espuma contiene más de 12 por ciento en peso de halógeno (bromo más cloro) sobre la base del peso de la formulación de espuma. Es deseable encontrar una manera de lograr una calificación B2 sin requerir tanto halógeno en la espuma. El documento WO2010/058036 describe una OCF que contiene grafito expandible para mejorar las propiedades retardantes de llama. Sin embargo, el grafito expandible es un material particulado sólido que puede complicar la dispensación de la formulación de OCF al obturar las aberturas en los medios de dispensación utilizados para aplicar la formulación de OCF. Por lo tanto, es deseable evitar el uso de grafito expandible en una formulación de OCF.

40 45 50 55 Es deseable y haría avanzar la técnica de la tecnología OCF descubrir una formulación de OCF que produzca una espuma flexible de celdas abiertas y logre una calificación de resistencia al fuego B2 en la prueba DIN 4102 sin contener grafito expandible y que al mismo tiempo vez contenga menos de 12% en peso de halógeno sobre la base

del peso de la formulación.

Breve resumen de la invención

5 La invención se expone de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. La presente invención ofrece una solución al problema de descubrir una formulación de OCF pulverizable que produce una espuma de flexible, de celda abierta y que logra una calificación de resistencia al fuego B2 en la prueba DIN 4102 sin contener grafito expandible y poliol halogenado, y al mismo tiempo que contiene menos de 12 por ciento en peso de halógeno sobre la base del peso de la formulación.

10 La presente invención es el resultado de descubrir sorprendentemente que equilibrar una relación particular de polioles funcionales superiores (los polioles que tienen tres o más grupos funcionales hidroxilo por molécula) a los polioles totales con un plastificante proporciona una formulación de OCF que produce la solución de espuma con menos de 12 por ciento en peso de halógeno sobre la base del peso de la formulación. La relación de polioles tiene un efecto sorprendente en la resistencia al fuego con una óptima resistencia al fuego cuando la relación de poliol establecida está en un intervalo de 0,2 a 0,75.

15 La formulación de la presente invención es útil como una formulación de espuma de poliuretano en aerosol (OCF) de un componente, en particular para su uso como material aislante/sellador para huecos de abertura de ventanas.

Descripción detallada de la invención

20 Los procedimientos de prueba se refieren al procedimiento de prueba más reciente a la fecha de prioridad de este documento, a menos que se indique una fecha con el número del procedimiento de prueba. Las referencias a los procedimientos de prueba contienen tanto una referencia a la sociedad de prueba como el número del procedimiento de prueba. Se hace referencia a las organizaciones de procedimientos de prueba mediante una de las siguientes abreviaturas: ASTM se refiere a ASTM International (anteriormente conocida como American Society for Testing and Materials); EN se refiere a la norma europea; DIN se refiere al Deutsches Institute für Normung; e ISO se refiere a la Organización Internacional de Estándares.

25 "Y/o" significa "y, o como alternativa". Todos los intervalos incluyen los puntos finales a menos que se indique lo contrario.

La formulación de la presente invención es una formulación de espuma de poliuretano en aerosol (OCF) de un componente. Las formulaciones de OCF son formulaciones de poliuretano de curado por humedad, autoadhesivas y autoexpandible que se dispensan desde un recipiente presurizado único. Las formulaciones de OCF se expanden en una espuma de poliuretano que se cura en presencia de humedad.

30 Las formulaciones de OCF son diferentes de las formulaciones de espuma de poliuretano en aerosol de dos componentes. Las formulaciones de espuma de poliuretano en aerosol de dos componentes comprenden dos componentes químicos diferentes, un componente de poliol y un componente de isocianato, que reaccionan entre sí para curar en un poliuretano. En una formulación de espuma de poliuretano en aerosol de dos componentes, el componente de poliol y el componente de isocianato se alimentan juntos en un dispositivo de dispensación, se mezclan y se pulverizan desde el dispositivo de dispensación donde la mezcla se espuma y se cura al reaccionar químicamente entre sí. Las composiciones de las formulaciones de OCF y las formulaciones de espuma de poliuretano en aerosol de dos componentes son materialmente diferentes o la formulación de OCF se puede curar antes de usar.

40 La formulación de OCF de la presente invención está diseñada particularmente para tener propiedades deseables para sellar y aislar huecos alrededor de las aberturas de ventanas. Como tal, la espuma formada por la formulación de OCF es una espuma flexible, lo que significa que tiene una recuperación compresiva de más del 45%, preferiblemente 50% o más y puede ser 55% o más, 60% o más, 65% o más, 70% o más, 75% o más, 80% o más, 85% o más, 90% o más, 95% o más, incluso 100% después de la compresión en un 75% del espesor original de la espuma. Se debe evaluar la recuperación compresiva de acuerdo con ISO 1856 después de comprimir a 75% del espesor original durante tres días y dejar que transcurran 24 horas para la recuperación. El espesor corresponde a la dimensión menor de una muestra de espuma. La espuma tiene tres dimensiones mutuamente perpendiculares: espesor, ancho y largo. El espesor corresponde a la dimensión que tiene la magnitud menor, mientras que la longitud corresponde a la dimensión que tiene la magnitud mayor. De manera deseable, se debe analizar la flexibilidad de la espuma formada por una formulación de OCF usando una espuma que tiene un espesor de aproximadamente 20 milímetros.

55 La formulación de OCF de la presente invención comprende un isocianato polimérico. Los isocianatos poliméricos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y preferiblemente aromáticos. Los ejemplos de isocianatos poliméricos adecuados incluyen diisocianatos de alquileo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo (tal como diisocianato de 1,12 dodecano; 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno; 1,4-diisocianato de tetrametileno; y 1,6-diisocianato de hexametileno), diisocianatos cicloalifáticos (tales como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano; 1-siocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno y las correspondientes mezclas de isómeros; diisocianato de 4,4', 2,2' y 2,4'

diciclohexilmetano y las correspondientes mezclas de isómeros) y preferiblemente diisocianatos y poliisocianatos aromáticos (tal como diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y las correspondientes mezclas de isómeros; diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano; isocianatos de polimetilén polifenilo; mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano; e isocianatos de polimetilén polifenilo (PMDI); cualquier diisocianato de difenilmetano o PMDI que se modifica para contener oligómeros que contienen uno o más grupos biuret como se describe en el documento WO2011/073355; y las mezclas de PMDI y diisocianatos de tolueno).

El isocianato polimérico tiene una funcionalidad nominal de 2,5 o más y al mismo tiempo 3,5 o menos, preferiblemente 3,0 o menos. Funcionalidad nominal se refiere al número promedio de grupos reactivos por molécula. Para el isocianato polimérico, la funcionalidad nominal se refiere a los moles de grupos funcionales -NCO por mol de moléculas de isocianato. Cuando la funcionalidad nominal es inferior a 2,5 el isocianato polimérico tiende a ser difícil de manipular porque a menudo es un sólido a 25°C y tiende a formar dímeros. Cuando la funcionalidad nominal es mayor de 3,5 el costo es indeseablemente alto y la viscosidad tiende a ser indeseablemente alta.

El isocianato polimérico está presente en una concentración suficiente para proporcionar una concentración en un intervalo de 10 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente 12% en peso o más y al mismo tiempo 20% en peso o menos, preferiblemente 15% en peso o menos grupos funcionales -NCO sobre la base del peso total de isocianato y polioliol en la formulación. Cuando la concentración de los grupos funcionales -NCO es menor de 10% en peso, la formulación experimenta un colapso excesivamente indeseable cuando se espuma para formar una espuma. Cuando la concentración de los grupos funcionales -NCO es mayor de 20% en peso, la recuperación elástica disminuye y puede tender a ser indeseablemente baja.

La formulación de OCF de la presente invención comprende un componente de polioliol. El componente de polioliol puede ser un tipo único de polioliol o una mezcla de más de un tipo de polioliol. Los polioliolos adecuados incluyen poliéster polioliolos y polioliol poliéter. El componente de polioliol es al menos 85% en peso, preferiblemente 90% en peso o más y puede ser 95% en peso o más o 100% en peso de polioliol alifático sobre la base del peso de polioliol total. Si el polioliol es menos del 85% en peso de alifático, la recuperación elástica de la espuma resultante tiende a ser indeseablemente baja. Los polioliolos alifáticos están libres de funcionalidad aromática.

Los polioliolos poliéster incluyen aquellos que se pueden obtener a partir de medios de síntesis convencionales que usan ácidos policarboxílicos y alcoholes polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido glutárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ejemplos de alcoholes polifuncionales adecuados que se pueden combinar con cualquiera de estos ácidos policarboxílicos incluyen etilenglicol, propanodiol que incluye propilenglicol, butanodiol y hexanodiol.

Los polioliolos poliéter incluyen aquellos que se pueden obtener utilizando medios de síntesis convencionales mediante la reacción de óxidos de alquileo (tales como los seleccionados de un grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno) con un iniciador que tiene dos átomos de hidrógeno activo para un diol y con un iniciador que tiene tres átomos de hidrógeno para un triol e iniciadores que tienen más de tres átomos de hidrógeno activos para polioliolos con más de tres grupos funcionales hidroxilo. Los ejemplos de iniciadores adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexano diol; dioles cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexano diol, glicerina, trimetanoilpropano, trietanolamina, iniciadores a base de sacarosa y compuestos aromáticos o mezclas de los mismos. Los polioliolos deseables son aquellos que se pueden obtener utilizando óxido de propileno o una combinación de óxido de propileno y etileno.

Deseablemente, el componente de polioliol es o comprende una mezcla de polioliolos poliéter. La mezcla de polioliolos poliéter preferiblemente es o comprende una mezcla de trioles y dioles o una mezcla de trioles. Por ejemplo, una mezcla deseable de trioles y dioles tiene: (a) 50 por ciento de los grupos funcionales hidroxilo como grupos funcionales hidroxilo secundarios; (b) un peso molecular promedio numérico de triol promedio de 500 gramos por mol (g/mol) o más, preferiblemente 600 g/mol o más y más preferiblemente 800 g/mol o más mientras que al mismo tiempo 3000 g/mol o menos, preferiblemente 2500 g/mol o menos, más preferiblemente 1500 g/mol o menos; y (c) un peso molecular promedio numérico de diol de 4000 g/mol o más, preferiblemente 5000 g/mol o más y más preferiblemente 6000 g/mol o más mientras que al mismo tiempo 12.000 g/mol o menos, preferiblemente 10.000 g/mol o menos.

Deseablemente, la formulación de OCF de la presente invención deseablemente contiene menos de 4% en peso, preferiblemente 3% en peso o menos, más preferiblemente 2% en peso, incluso más preferiblemente un% en peso o menos, aún más preferiblemente 0,5% en peso o menos y con máxima preferencia está libre de polioliolos halogenados, con% en peso con respecto al peso de la formulación de OCF total. Cuando los polioliolos halogenados están presentes a una concentración de 4% en peso o más sobre la base del peso de la formulación de OCF, la espuma resultante tiende a ser indeseablemente rígida.

Sorprendentemente, la presente invención es el resultado de descubrir un resultado sorprendente al lograr una calificación B2 según la prueba DIN4102 cuando el componente de polioliol tiene una relación molar de polioliol que tiene tres o más hidroxilos por molécula a moles totales de todos los polioliolos (una relación denominada en la presente como "rhoB") que es 0,75 o menos. Al mismo tiempo, se logra suficiente flexibilidad para calificar como una espuma

"flexible" solo cuando rhoB es 0,2 o más. En consecuencia, el componente de poliol tiene una relación molar de poliol que tiene tres o más hidroxilos por molécula a moles totales de todos los polioles en la formulación que es 0,2 o más, preferiblemente 0,3 o más, más preferiblemente 0,4 o más, aún más preferiblemente 0,5 o más, todavía más preferiblemente 0,6 o más y al mismo tiempo es 0,75 o menos y puede ser 0,7 o menos, 0,65 o menos o incluso 0,6 o menos.

La formulación de OCF de la presente invención además comprende fósforo y halógeno a fin de lograr la calificación de rendimiento B2 en la prueba DIN4102. El fósforo y halógeno pueden ser en la misma molécula en la formulación de OCF o en diferentes moléculas.

En general, la formulación de OCF contiene fósforo a una concentración de 1,5% en peso o más, preferiblemente 2% en peso o más y puede ser 2,5% en peso o más mientras que al mismo tiempo es típicamente 3,5% en peso o menos, y más típicamente 3% en peso o menos y puede ser 2,5% en peso o menos e incluso 2% en peso o menos de % en peso respecto del peso total de la formulación de OCF sin agente de soplado. Cuando la concentración de fósforo es menor de 1,5% en peso, el rendimiento del fuego tiende a sufrir. Cuando la concentración de fósforo es mayor de 3,5% en peso, la espuma resultante tiende a contraerse.

Los halógenos presentes en la formulación de OCF puede ser cualquier halógeno o combinación de halógenos, pero se seleccionan de forma deseada de cloro y bromo. Preferiblemente, el cloro está presente y el cloro puede ser el único halógeno presente. La formulación de OCF puede estar libre de bromo. En general, la formulación de OCF contiene una concentración de halógenos que es 5,5% en peso o más, preferiblemente 6% en peso o más, más preferiblemente 6,5% en peso o más y puede ser 7% en peso o más, 7,5% en peso o más e incluso 8% en peso o más mientras que al mismo tiempo es típicamente 11,5% en peso o menos, y puede ser 11% en peso o menos, 10% en peso o menos, 9% en peso o menos, incluso 8% en peso o menos % en peso. Cuando la concentración de halógeno es inferior a 5,5% en peso, el rendimiento del fuego sufre. Cuando la concentración de halógeno supera 11,4% en peso, la espuma resultante tiende a volverse rígida. En general, es deseable usar cloro en lugar de bromo porque el bromo tiene una tendencia a inhibir la elasticidad en la espuma resultante. A este respecto, es deseable que el bromo esté presente en una concentración de 1,5% en peso o menos, preferiblemente 1,0% en peso o menos, más preferiblemente 0,5% en peso o menos e incluso más preferiblemente para que la formulación de OCF esté libre de bromo. El % en peso de halógeno es con respecto al peso total de la formulación de OCF sin agente de soplado.

La formulación de OCF de la presente invención además comprende un plastificante. El plastificante puede contener fósforo, halógenos, o fósforo y halógeno. En efecto, el plastificante puede ser la única fuente de los halógenos, fósforo o tanto fósforo como halógenos. El plastificante también puede estar libre de halógenos, fósforo o de halógenos y fósforo. El plastificante sirve para ablandar la espuma formada de la formulación de OCF mediante la plastificación de la matriz polimérica resultante de la espuma. Los plastificantes adecuados incluyen:

(a) los que contienen fósforo y halógenos tal como, por ejemplo, tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP) y tris(2-cloroisopropil)fosfato (TCPP);

(b) los que contienen fósforo pero no halógenos tales como, por ejemplo, fosfato de dimetil propilo (DMPP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetil metilo (DMMP) y fosfonato de dietil etilo (DEEP);

(c) los que contienen halógeno pero no fósforo tal como, por ejemplo, parafinas cloradas, plastificantes bromados o clorados líquidos, tal como los que se venden con el nombre comercial UNIPLEX™ FRP49 N-1, y los ftalatos bromados líquidos, tal como los que se venden con el nombre comercial UNIPLEX™ FRP-42 (UNIPLEX es una marca registrada de Unitex Chemical Corporation); y

(d) los que no contienen fósforo ni halógenos tal como, por ejemplo, adipato de dimetilo (DMADP), ftalato de dibutilo (DBP), ésteres de ftalato en general, sebacatos, adipatos, tereftalatos, dibenzoatos, glutaratos, azelatos, aceites vegetales epoxidados y polibutenos líquidos.

Un plastificante particularmente deseable es tris(2-cloroisopropil)fosfato (TCPP). El plastificante puede ser completamente TCPP. Las concentraciones de plastificante, halógeno y fósforo se pueden cumplir usando solo TCPP.

La concentración de plastificante en la formulación de OCF es 15% en peso o más, preferiblemente 17% en peso o más y puede ser 20% en peso o más, incluso 25% en peso o más mientras que al mismo tiempo es típicamente 30% en peso o menos, preferiblemente 25% en peso o menos y puede ser 20% en peso o menos e incluso 18% en peso o menos sobre la base del peso de la formulación de OCF total. Cuando el plastificante supera el 25% en peso, la espuma resultante tiende a contraerse. El rendimiento de la llama pobre resulta cuando la concentración de plastificante es inferior a 15% en peso.

La formulación de OCF comprende además un agente de soplado. El agente de soplado sirve para espumar la formulación en una espuma cuando se pulveriza desde un recipiente presurizado. Para lograr densidades de espuma resultantes deseables, el agente de soplado está típicamente presente en una concentración de 1,5 milimoles o más, preferiblemente 2 milimoles o más y puede ser 2,5 milimoles o más, 3 milimoles o más, incluso 4

milimoles o más y al mismo tiempo es típicamente 6 milimoles o menos, preferiblemente 5 milimoles o menos, más preferiblemente 4,5 milimoles o menos y puede ser 4 milimoles o menos, 3 milimoles o menos, incluso 2 milimoles o menos sobre la base de los gramos de la formulación de OCF sin agente de soplado. Los agentes de soplado adecuados incluyen aquellos seleccionados de un grupo que consiste en alcanos tales como heptano, hexano, n-pentano, iso-pentano, n-butano, iso-butano, propano, ciclohexano y ciclopentano; éteres tales como furano, dimetil éter, dietil éter, metilal y heptafluorodimetil éter; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; carboxilatos de alquilo tales como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo; y alcanos halogenados tales como cloruro de metileno, difluoromonoclorometano, difluorometano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetanos, 1-cloro-2,2,2,-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano, cloruro de etilo, dicloroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano; hidrohaloolefina y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno; así como dióxido de carbono, argón y nitrógeno. Deseablemente, el agente de soplado comprende o consiste en isobutano, propano y dimetil éter.

Típicamente, las formulaciones de OCF contienen un catalizador tal como un catalizador de amina. Los catalizadores de amina adecuados incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias, los catalizadores de amina terciaria son particularmente deseables. Los catalizadores de amina sirven para iniciar la reacción entre grupos funcionales hidroxilo o hidrógenos activos e isocianato. Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen dimetil etanol amina (DMEA), Bis (N,N-dimetil-3-amino-propil) amina, N,N-dimetilciclohexil amina (CMCHA), tetraetilendiamina y mezclas de los mismos. Los catalizadores adecuados diferentes de los catalizadores de amina incluyen compuestos organometálicos tales como dimercapturo de dibutilestaño y carboxilato de dibutilestaño.

Un catalizador particularmente deseable es un compuesto de morfolina tal como N-etilmorfolina; N,N-dimetilaminoetil morfolina; y N,N'-dimorfolinietil éter. Los catalizadores están deseablemente presentes en la formulación de OCF a una concentración de al menos 5 miliequivalentes en peso de nitrógeno por gramo de mol de grupo funcional -NCO (meqN/gmol NCO), preferiblemente 10 o más meqN/gmol NCO o más y más preferiblemente 15 o más meqN/gmol NCO y al mismo tiempo está deseablemente presente a una concentración de 100 meqN/gmol NCO o menos, preferiblemente 75 meqN/gmol NCO o menos y con máxima preferencia 50 meqN/gmol NCO o menos.

La formulación de OCF comprende deseablemente al menos un tensioactivo. Los tensioactivos son útiles para proporcionar estabilidad de emulsión entre el agente de soplado y el resto de los ingredientes, así como proporcionar estabilidad a la estructura de celda de espuma resultante durante la dispensación y el curado. Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos de polisiloxano polioxilalquileno. Los tensioactivos generalmente están presentes en una concentración de 0,5% en peso o más, preferiblemente 1,5% en peso o más y más preferiblemente 2,0% en peso o más mientras que al mismo tiempo generalmente 5,0% en peso o menos, preferiblemente 4,0% en peso o menos y con máxima preferencia 3,0% en peso o menos sobre la base del peso de la formulación de OCF total.

La formulación de OCF de la presente invención también puede comprender o estar libre de una cualquiera o cualquier combinación de más de uno de los siguientes componentes: agentes de apertura de celdas (tales como tensioactivos que contienen silicona), agentes de reticulación y agentes de extensión de cadena (tal como 1,4-butanodiol, glicerina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, xilendiamina y metileno bis (o-cloroanalina), alcoholes terminados en silano, antioxidantes y colorantes, así como adyuvantes que proporcionan estabilidad dimensional (tal como los elastómeros de polibutadieno). Los elastómeros de polibutadieno adecuados incluyen aquellos que tienen una viscosidad de al menos 500 milipascales, preferiblemente al menos 2 Pascales (Pa) y más preferiblemente al menos 3 Pa, medidos a 20 grados Celsius (°C). Un elastómero de polibutadieno particularmente adecuado comprende aproximadamente 75% en peso de enlaces dobles 1,4-cis, aproximadamente 24% en peso de enlaces dobles 1,4-trans y aproximadamente 1% en peso de dobles enlaces vinílicos y tiene un peso molecular (presión de vapor osmótica) de aproximadamente 3000 gramos por mol. El polibutadieno puede estar presente en una concentración en un intervalo de 0,03 a 1,0% en peso sobre la base del peso de la formulación de OCF total. El polioctenileno también, o alternativamente, puede estar presente en una concentración en un intervalo de 0,02 a 0,5% en peso sobre la base del peso de la formulación de OCF total. El polibutadieno y el polioctenileno preferiblemente tienen un peso molecular promedio numérico de aproximadamente 800 a 10.000 g/mol y preferiblemente un intervalo de peso molecular promedio numérico de aproximadamente 1.000 a 6.000 g/mol y, particularmente, de aproximadamente 1.500 a 4.000 g/mol.

A diferencia de la formulación y la espuma del documento WO2010/058036, la formulación de OCF y la espuma resultante de la presente invención está libre de grafito expandible. El documento WO2010/058036 usa grafito expandible para mejorar las propiedades retardantes de llama. Sin embargo, la presente formulación de OCF no requiere grafito expandible para lograr una calificación B2 requerida en las pruebas DIN 4012.

La presente invención además incluye un procedimiento de uso de la formulación de OCF de la presente invención. El procedimiento comprende la dispensación de la formulación de OCF desde un recipiente presurizado para formar una espuma de poliuretano. Las formulaciones de OCF típicamente se proporcionan para usar en un recipiente presurizado (es decir, envase). Una vez liberado del envase, la formulación de OCF se expande en una espuma y se cura en presencia de humedad en el aire que lo rodea para formar una espuma flexible. La formulación de OCF está particularmente bien diseñada para servir como un sellador de abertura de ventanas para su uso en un procedimiento que incluye dispensar la formulación de OCF desde un recipiente presurizado en huecos alrededor o adyacentes a una abertura de ventanas. Típicamente, la formulación de OCF se dispensa en tiras dentro de una

brecha de modo que la tira que se expande en la espuma tenga un espesor de 30 milímetros (mm) o menos, preferiblemente 25 mm o menos, más típicamente 20 mm o menos, y puede ser 17 mm o menos, 15 mm o menos, 13 mm o menos, 12 mm o menos e incluso 10 mm o menos. A menudo, cuando se llena un espacio, tal como una brecha alrededor de la abertura de ventanas, el espesor de la espuma corresponde al ancho de la brecha porque la brecha tiene una profundidad mayor que su ancho. Por lo tanto, la formulación de OCF de la presente invención es útil para rellenar huecos que tienen un ancho descrito anteriormente para el espesor de espuma.

La formulación de OCF se expande en una espuma de poliuretano flexible que logra una calificación B2 en la prueba DIN 4102. Este es un estándar particularmente difícil de cumplir para la espuma polimérica, pero se está convirtiendo en un requerimiento para los materiales de construcción de espuma en ciertas geografías de todo el mundo.

La espuma de poliuretano flexible es deseablemente una espuma de celda abierta, lo que significa que tiene más de 50%, preferiblemente 60% o más, más preferiblemente 70% o más y puede tener 80% o más, 90% o más e incluso 100% de contenido de celda abierta según lo determinado por la prueba ASTM D6226. El carácter de celda abierta de la espuma permite que el agente de soplado se escape de la espuma y también permite que algún grado de penetración de vapor. Deseablemente, la espuma de poliuretano flexible demuestra una velocidad de flujo de aire en un intervalo de 0,05 y 1,2 litros por minuto según lo determinado por ASTM D3574 para lograr la permeabilidad del agente de soplado y vapor sin sacrificar significativamente las propiedades de aislamiento térmico.

La espuma de poliuretano flexible deseablemente también se caracteriza por tener una densidad de 25 kilogramos por metro cúbico (kg/m³) o más, y puede ser 30 kg/m³ o más, 35 kg/m³ o más e incluso 40 kg/m³ o más mientras que al mismo tiempo es típicamente 50 kg/m³ o menos, preferiblemente 45 kg/m³ o menos y puede ser 40 kg/m³ o menos. Se debe determinar la densidad de la espuma de acuerdo con ISO 845-95.

Ejemplos

Una descripción de los componentes para usar en las formulaciones de OCF se halla en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Descripción	Disponibilidad
MDI	Diisocianato de difenil metano isocianato polimérico que tiene una funcionalidad nominal de 2,7 y peso equivalente de NCO nominal de 135 y contenido de NCO de 31,1%.	VORANATE™ M229 MDI polimérico
MDI 2	Diisocianato de difenil metano isocianato polimérico que tiene una funcionalidad nominal de 3,2 y peso equivalente de NCO nominal de 141 y un contenido de NCO de 29,8%.	VORANATE™ M595 MDI funcional alto
Poliol (f=3)	Poliéter triol glicerina propoxilada que tiene una funcionalidad nominal de tres y un peso equivalente de hidroxilo de 360.	VORANOL™ CP 1055 polioliol
Poliol (f=2)	Poliol óxido de polipropileno con una funcionalidad nominal de 2,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 4000.	ACCLAIM™ 8200N Poliol poliéter
Poliol (f=3,3)	Poliol oxipropileno-oxietileno iniciado por aromático con número de hidroxilo de 195 y funcionalidad promedio de 3,3	POLIOL IP 585 disponible en The Dow Chemical Company
Poliol (f=4,5)	Poliol poliéter iniciado por sacarosa/glicerina polioliol que tiene una funcionalidad de 4,5.	VORANOL™ 360 polioliol poliéter
Colorante	Colorante amarillo limón con número de hidroxilo de 84.	REACTINT™ amarillo x15
Tensioactivo	Tensioactivo Organo-silicona	NIAX™ silicona L-5345 tensioactivo
Catalizador	2,2-dimorfolinedietiléter	JEFFCAT™ DMDEE catalizador

Plastificante	Tris(2-cloropropil)fosfato	(generalmente disponible)
Br-Poliol 1	diéster/éter diol bromado de anhídrido tetrabromoftálico	SAYTEX™ RB7970 retardante de llama.
Br-Poliol 2	tetrabromoftalato diol alcoxilado con 43% en peso de bromo, una funcionalidad nominal de 2,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 230.	PHT4™-DIOL LV retardante de llama
BA 1	Dimetil éter	(generalmente disponible)
BA 2	65% en peso de isobutano/35% en peso de propano	PB4,2 de Scharr CPC

VORANATE, VORANOL son marcas comerciales de The Dow Chemical Company. ACCLAIM es una marca comercial de Bayer MaterialScience. REACTINT es una marca comercial de Mililiken & Company. NIAX es una marca comercial de General Electric Company. JEFFCAT es una marca comercial de JPMorgan Chase Bank. SAYTEX es una marca comercial de Albemarle Corporation. PHT4 es una marca comercial de Great Lakes Chemical Corporation.

Preparación y características de la espuma

Para cada uno de los siguientes Ejemplos (Ej) y Ejemplos Comparativos (Ej comp), se prepara la formulación de OCF mediante la introducción del componente de la formulación diferente de los componentes del agente de soplado (BA) en una lata de acero revestida de estaño y se sella la lata para tener una válvula que proporciona comunicación fluida a la lata. Se inyecta en la lata la cantidad apropiada de BA1 y posteriormente BA2.

Se obtienen las muestras de espuma de cada Ej y Ej comp dispensando desde la lata una tira de formulación de OCF y dejando curar la espuma. Se caracteriza la espuma de las siguientes maneras:

Rendimiento de fuego. Se caracteriza una muestra de espuma de 20 mm de ancho que tiene 20 mm de espesor, 50 mm de ancho y 190 mm de largo y está orientada en una orientación vertical con la longitud de 190 mm que se extiende hacia arriba de acuerdo con la prueba DIN4102. La muestra se ubica entre dos paneles de yeso con una brecha nominal de 20 mm.

Densidad. Se caracteriza una muestra de perlas de espuma cilíndrica de 300 mm de longitud y un diámetro de 30 mm de cada formulación utilizando el procedimiento de volumen ISO845-95 en agua.

Recuperación compresiva. Se caracteriza una muestra de espuma de 19 mm de espesor, 50 mm de ancho y 50 mm de largo de acuerdo con ISO 1856. Se calcula la recuperación compresiva como 100% menos la compresión ajustada en% según lo determinado de acuerdo con el estándar anterior después de 75% de compresión durante 72 horas, seguida de una recuperación de al menos 24 horas (procedimiento B)1

Contenido de celdas abiertas. Se determina el contenido de celdas abiertas de acuerdo con ASTM D6226 en muestras que tienen 19 mm de espesor, 51 mm de ancho y 51 mm de largo.

Flujo de aire. Se determina el flujo de aire a través de la espuma usando una muestra de espuma que tiene 19 mm de espesor, 51 mm de ancho y 51 mm de largo usando el equipo TEXTTEST FX3300 de TEXTTEST Instruments usando su procedimiento de prueba estándar.

Efecto de relación de funcionalidad de polioliol

Los siguientes Ejemplos (Ej) y Ejemplos comparativos (Ej comp) ilustran la importancia de tener un valor rhoB que está en un intervalo de 0,2 a 0,75. Las formulaciones y caracterizaciones se hallan en la Tabla 2. Los componentes de la formulación se informan en % en peso con respecto al peso de la formulación total.

Los datos en la Tabla 2 ilustran que si rhoB es menor que 0,2, entonces la espuma resultante no logra una calificación B2 en la prueba DIN4102, y cuando rhoB es mayor que 0,75, la formulación dispensada colapsa y no forma una espuma.

Tabla 2

Componentes	Ej comp A	Ej 1	Ej 2	Ej 3	Ej 4	Ej comp B
MDI	29,88	30,75	30,89	31,36	32,07	33,23
Poliol (f=3)	0,00	2,34	3,34	4,77	6,90	10,43
Poliol (f=2)	36,33	33,28	31,94	30,09	27,24	22,58
Colorante	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tensioactivo	3,02	3,00	3,02	3,00	3,02	3,02
Catalizador	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Plastificante	17,48	17,50	17,51	17,50	17,50	17,50
BA 1	4,75	4,69	4,75	4,75	4,74	4,73
BA 2	7,82	7,72	7,83	7,82	7,82	7,79
Caracterización de la formulación						
rhoB	0	0,43	0,53	0,63	0,73	0,83
% en peso P	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
% en peso Cl	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
% en peso Br	0	0	0	0	0	0
Propiedades de la espuma						
Calificación DIN 4102	B3	B2	B2	B2	B2	NA*
Contenido de celdas abiertas (%)	96	79	83	63	65	NA*
Flujo de aire (litros por segundo)	0,015	0,009	0,007	0,004	0,006	NA*
Recuperación elástica (%)	95,8	93,1	93,2	85,3	79,2	NA*
Densidad (kg/m3)	48,3	43,8	43,9	39,1	46,1	75,8

*NA - La espuma colapsó por lo que no se pudo caracterizar.

Efecto del poliol bromado

5 Los siguientes Ejemplos comparativos (Ej comp) ilustran el efecto del poliol bromado, tales Ejemplos comparativos no se hallan dentro del alcance de la invención. Las formulaciones y caracterizaciones se hallan en la Tabla 3. Los componentes de la formulación se informan en % en peso con respecto al peso de la formulación total.

Los resultados en la Tabla 3 ilustran que los niveles analizados de bromo aún permiten que la espuma logre la calificación B2, pero la espuma ya no es flexible porque tiene una recuperación elástica menor de 45%.

Tabla 3

Componentes	Ej comp C	Ej comp D	Ej comp E
MDI	37,1	37,10	35,58
Poliol (f=3)	0,00	3,49	6,02
Poliol (f=2)	17,13	17,13	23,92
Br-Poliol 1	9,97	6,48	0
Br-Poliol 2	0	0	4,16
Colorante	0,11	0,11	0,10
Tensioactivo	1,99	1,99	2,01
Catalizador	0,70	0,70	0,65
Plastificante	19,93	19,93	14,99
BA 1	4,90	4,90	4,74
BA 2	8,17	8,17	7,81
Caracterización de la formulación			
rhoB	0	0,30	0,41
% en peso P	2,5	2,4	1,6
% en peso Cl	8,54	8,16	5,57
% en peso Br	3,54	2,30	2,05
Propiedades de la espuma			
Calificación DIN 4102	B2	B2	B2
Contenido de celdas abiertas (%)	71	72	55
Flujo de aire (litros por segundo)	0,001	0,001	0,002
Recuperación elástica (%)	31,7	32,7	37,9
Densidad (kg/m3)	38,4	35,3	36,6

Efecto del Plastificante

5 Los siguientes Ejemplos (Ej) y Ejemplos comparativos (Ej comp) ilustran el efecto del polioli bromado. Las formulaciones y caracterizaciones se hallan en la Tabla 4. Los componentes de la formulación se informan en % en peso con respecto al peso de la formulación total.

10 Los resultados en la Tabla 4 ilustran que demasiado poco plastificante produce una espuma no flexible y demasiado plastificante produce el colapso de la espuma y el fracaso para formar una espuma significativa. Cuando se utiliza 7,5% en peso de TCPP como plastificante, la espuma resultante no es flexible, ni tampoco logra una calificación de fuego B2 (ver Ej comp F). Cuando se usa 15% en peso y 30% en peso de TCPP, la espuma es flexible y deseable (ver ejemplos 5 y 6). Cuando se usa 40% en peso de TCPP, la formulación colapsa (ver Ej comp G).

Tabla 4

Componentes	Ej comp F	Ej 5	Ej 6	Ej comp G
MDI	37,12	33,69	25,46	20,79
Poliol (f=3)	7,95	7,26	3,89	3,20
Poliol (f=2)	31,60	28,68	24,42	19,91
Colorante	0,10	0,10	0,10	0,10
Tensioactivo	2,00	2,00	3,01	3,02
Catalizador	0,70	0,64	0,50	0,41
Plastificante	7,45	15,07	30,06	40,01
BA 1	4,94	4,75	4,74	4,74
BA 2	8,14	7,82	7,82	7,81
Caracterización de la formulación				
rhoB	0,733	0,733	0,633	0,633
% en peso P	0,82	1,64	3,27	4,35
% en peso Cl	2,79	5,6	11,17	14,87
% en peso Br	0	0	0	0
Propiedades de la espuma				
Calificación DIN 4102	B3	B2	B2	NA*
Contenido de celdas abiertas (%)	74,0	NM*	91	NA*
Flujo de aire (litros por segundo)	0,001	NM*	0,017	NA*
Recuperación elástica (%)	49,1	NM*	87,9	NA*
Densidad (kg/m3)	36,1	44,0	76,6	NA*

*NM indica que esta propiedad no se midió, pero se espera que sea similar al Ej. 4.

NA *no aplicable porque no se logró una espuma significativa.

Efecto de diferentes polioles e isocianatos.

- 5 Los siguientes Ejemplos (Ej) ilustran la capacidad de preparar una formulación de OCF de la presente invención con polioles alifáticos o aromáticos e isocianatos. Las formulaciones y caracterizaciones se hallan en la Tabla 5. Los componentes de la formulación se informan en% en peso con respecto al peso de la formulación total.

10 El Ej 7 usa un polioli poliéter aromático con una funcionalidad mayor de 3. El Ej 8 usa un polioli poliéter alifático que tiene una funcionalidad mayor de 3. El Ej 9 usa un isocianato funcional superior que los ejemplos previos. Los Ej 10 y 11 usan diferentes niveles de NCO.

ES 2 695 536 T3

Tabla 5

Componentes	Ej 7	Ej 8	Ej 9	Ej 10	Ej 11
MDI	31,49	31,69	0	27,54	35,25
MDI 2	0	0	32,29	0	0
Poliol (f=3)	0	0	4,67	5,30	4,22
Poliol (f=2)	30,81	32,30	29,49	33,47	26,65
Poliol (f=3,3)	3,90	0	0	0	0
Poliol (f=4,5)	0	2,22	0	0	0
Colorante	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tensioactivo	3,00	3,00	3,03	3,00	3,00
Catalizador	0,62	0,62	0,37	0,53	0,71
Plastificante	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50
BA 1	4,75	4,75	4,74	4,75	4,75
BA 2	7,83	7,82	7,81	7,82	7,82
Caracterización de la formulación					
rhoB	0,634	0,633	0,633	0,634	0,632
% en peso P	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
% en peso Cl	6,51	6,51	6,5	6,51	6,51
% en peso Br	0	0	0	0	0
Propiedades de la espuma					
Calificación DIN 4102	B2	B2	B2	B2	B2
Contenido de celdas abiertas (%)	86	77	67	80	65
Flujo de aire (litros por segundo)	0,004	0,011	0,005	0,014	0,007
Recuperación elástica (%)	68,8	69,1	86,9	74,2	57,5
Densidad (kg/m3)	41,7	43,9	41,6	67,4	40,1

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente, la formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente caracterizada porque comprende:
- 5 (a) un isocianato polimérico que tiene una funcionalidad nominal en un intervalo de 2,5 a 3,5 y presente en una concentración suficiente para proporcionar 10 a 20 por ciento en peso de grupos funcionales NCO sobre la base del peso total de isocianato y polioliol en la formulación;
- 10 (b) un componente de polioliol que es al menos 85 por ciento en peso de poliéter alifático o poliéster polioliol libre de funcionalidad aromática sobre la base del peso del componente de polioliol total y que tiene una relación molar de polioliol que tiene tres o más hidroxilos por molécula a moles totales de polioliol total que está en un intervalo de 0,2 a 0,75;
- (c) un plastificante a una concentración en un intervalo de 15 a 30 por ciento en peso sobre la base del peso de la formulación total;
- (d) una concentración de fósforo en un intervalo de 1,5 a 3,5 por ciento en peso sobre la base del peso de la formulación total sin agente de soplado;
- 15 (e) una concentración de halógeno en un intervalo de 5,5 a 11,5 por ciento en peso sobre la base del peso de la formulación total sin agente de soplado;
- (f) un agente de soplado a una concentración en un intervalo de 1,5 a 5 milimoles por gramo de peso de formulación sin agente de soplado;
- donde la formulación también se caracteriza por estar libre de grafito expandible y libre de polioliol halogenado.
- 20 2. La formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente de la Reivindicación 1, también caracterizada porque el plastificante se selecciona del grupo que consiste en tris(1-cloro-2-propil)fosfato, fosfato de trietilo y fosfonato de dimetil propilo.
3. La formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente de cualquier reivindicación previa, también caracterizada porque el plastificante proporciona el total del halógeno y el fósforo en la formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente.
- 25 4. La formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente de cualquier reivindicación previa, también caracterizada porque el plastificante es tris(2-cloropropil)fosfato.
5. La formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente de cualquier reivindicación previa, también caracterizada porque está libre de bromo.
- 30 6. Un procedimiento de uso de la formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente de cualquier reivindicación previa, el procedimiento comprende dispensar la formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente de un recipiente presurizado para formar una espuma de poliuretano.
7. El procedimiento de la Reivindicación 6, también caracterizada porque la espuma de poliuretano tiene un espesor menor de 30 milímetros.
- 35 8. El procedimiento de la Reivindicación 6 o Reivindicación 7, también caracterizada porque dispensa la formulación de espuma de poliuretano en aerosol de un componente en una abertura adyacente a una abertura de ventanas.
9. El procedimiento de cualquiera de las Reivindicaciones 6-8, también caracterizado porque la espuma tiene una recuperación compresiva de más de 45% en 24 horas después de la compresión en 75% de su espesor original durante tres días según lo determinado de acuerdo con ISO 1856, un contenido de celda abierta de 70% o más según lo determinado por ASTM D6226, una velocidad de flujo de aire dentro de un intervalo de 0,001 y 0,02 litros por segundo según lo determinado por ASTM D3574 y se obtiene una calificación B2 en una prueba DIN 4102.
- 40