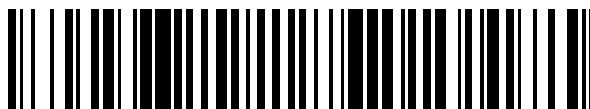


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 109**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

B29C 44/28 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2011** **PCT/CN2011/076034**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012** **WO12174710**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011** **E 11868078 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 2723814**

54 Título: **Espuma polimérica basada en isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YIN, ERIC YI G;
CHEN, GIVEN JING;
WANG, BEILEI;
YE, LI;
PARENTI, VANNI;
MU, LI y
ZHANG, YAHONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 109 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

Espuma polimérica basada en isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a espuma polimérica basada en isocianato que comprende negro de carbono fluorado que tiene propiedades térmicas mejoradas, específicamente, espumas rígidas de poliuretano y/o poliisocianurato para uso en aplicaciones de aislamiento.

Antecedentes de la invención

- 10 El uso de negro de carbono para reducir el factor k envejecido y, por consiguiente, mejorar el valor de aislamiento de las espumas poliméricas rígidas de celda cerrada se describe en los documentos USP 4 795 763; 5 192 607; y 5 373 026. Estas patentes establecen que la carga de negro de carbono uniformemente dispersada efectúa una reducción permanente significativa en el factor k envejecido de las espumas. Si no se dispersa apropiadamente el negro de carbono y no se estabiliza la dispersión puede dar como resultado la obstrucción del equipo de producción de espuma y la producción de espuma en la que el negro de carbono se agrupa en los puntales de la celda de espuma o se aglomera en gran medida en una parte de las paredes de la celda para producir poca o ninguna mejora en el valor de aislamiento. Por consiguiente, es altamente deseable encontrar formas de dispersar simple y económicamente negro de carbono en los ingredientes empleados en la producción de espuma y estabilizar la dispersión, y a continuación formar espumas altamente aislantes a partir de la mezcla dispersada.

Sumario de la invención

- 20 En consecuencia, la presente invención proporciona tal espuma rígida de polímero basado en isocianato que tiene propiedades de aislamiento térmico mejoradas preparada curando una formulación reactiva preparada mezclando: (A) un lado A que comprende: (i) un isocianato orgánico; (B) un lado B que comprende: (ii) un componente reactivo con isocianato, (iii) un agente de expansión y (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente de nucleación, un tensioactivo, un reticulador, un extensor de cadena, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, fibras de refuerzo, un antioxidante, un conservante, un agente de bloqueo de infrarrojos o un eliminador de ácido, y (C) de 3 a 7 partes de negro de carbono que comprende de 50 a 100 por ciento en peso de (v) un negro de carbono fluorado que tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de por lo menos 10/90, en la que las partes en peso están basadas en el peso del componente del lado B (B) y el componente (C) pueden estar totalmente en el lado A (A), totalmente en el lado B (B), o una porción en el lado A y una porción en el lado B.

- 30 Una realización de la presente invención es la espuma rígida polimérica a base de isocianato descrita aquí anteriormente, en la que el isocianato orgánico es diisocianato de 2,4-tolueno (TDI), diisocianato de 2,6-tolueno, o mezclas de los mismos; diisocianato de 2,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, o mezclas de los mismos; mezclas de diisocianatos de difenilmetano y oligómeros de los mismos que tienen una funcionalidad de isocianato mayor de 2 conocida en la técnica como MDI "en bruto" o polimérico; o MDI que comprende grupos uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina y/o isocianurato.

Otra realización de la presente invención es la espuma rígida polimérica a base de isocianato descrita aquí anteriormente, en la que el componente reactivo con isocianato es un polialcohol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un número de hidroxilo de 100 y 850.

- 40 Otra realización de la presente invención es la espuma rígida polimérica a base de isocianato descrita aquí anteriormente, en la que el agente de expansión es un agente de expansión físico, un agente de expansión químico o una mezcla de los mismos.

Una realización preferida de la presente invención es la espuma rígida polimérica a base de isocianato descrita aquí anteriormente, en la que el componente de negro de carbono (C) es negro de carbono fluorado al 100 por ciento (v).

- 45 Una realización preferida de la presente invención es la espuma rígida polimérica a base de isocianato descrita aquí anteriormente en la que el negro de carbono fluorado tiene un tamaño medio de partícula de 5 nm a 500 nm.

Una realización preferida de la presente invención es la espuma rígida polimérica a base de isocianato descrita aquí anteriormente, en la que dicha espuma tiene un factor k determinado según la ISO 12939-01, de modo que el factor k de la espuma es por lo menos 0,2 mW/mK por debajo del factor k de una espuma correspondiente preparada a partir de la misma composición formadora de espuma, excepto que se omite el negro de carbono fluorado.

- 50 Otra realización de la presente invención es un procedimiento para fabricar espuma rígida polimérica a base de isocianato que tiene propiedades de aislamiento térmico mejoradas mediante las etapas de:

(I) formar:

(A) un lado A que comprende

(i) un isocianato orgánico,

(B) un lado B que comprende:

(ii) un componente reactivo con isocianato,

(iii) un agente de expansión

5 y

(iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente de nucleación, un tensioactivo, un reticulante, un extensor de cadena, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, fibras de refuerzo, un antioxidante, un conservante, un agente de bloqueo de infrarrojos o un eliminador de ácido,

10 y

(C) de 3 a 7 partes de negro de carbono que comprende

(v) de 50 a 100 por ciento en peso de un negro de carbono fluorado que tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de por lo menos 10/90, en la que las partes en peso están basadas en el peso del componente del lado B (B) y el componente (C) puede estar totalmente en el lado A (A), totalmente en el lado B (B) o una porción en el lado A y una parte en el lado B.

15 (II) mezclar el lado A (A) y el lado B (B) conjuntamente para formar una formulación reactiva, en la que uno o ambos del lado A y el lado B comprenden componente (C);

y

20 (III) someter la formulación reactiva resultante a condiciones suficientes para curar la formulación reactiva para formar una espuma rígida polimérica a base de isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas.

Descripción detallada de las realizaciones

Las espumas rígidas de polímero basado en isocianato según la presente invención se preparan a partir de una formulación reactiva que comprende un lado A (A) que comprende uno o más isocianatos orgánicos (i) y un lado B (B) que comprende uno o más componentes reactivos con isocianato (ii), un agente de expansión (iii), y

25 opcionalmente uno o más aditivos (iv), y un negro de carbono fluorado (C).

Los isocianatos orgánicos apropiados (i) para uso en la composición y el procedimiento de la presente invención incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica para la preparación de espumas de poliuretano, como isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y, preferentemente, aromáticos, tales como diisocianato de tolueno en la forma de sus isómeros 2,4 y 2,6 y sus mezclas y el diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos, las mezclas de diisocianato de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos que tienen una funcionalidad de isocianato mayor de 2 conocidos en la técnica como MDI "en bruto" o polimérico (poliisocianatos de polimetileno polifenileno), las variantes conocidas de MDI que comprenden grupos uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina y/o isocianurato.

30 y mezclas de los mismos, las mezclas de diisocianato de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos que tienen una funcionalidad de isocianato mayor de 2 conocidos en la técnica como MDI "en bruto" o polimérico (poliisocianatos de polimetileno polifenileno), las variantes conocidas de MDI que comprenden grupos uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina y/o isocianurato.

Preferentemente se obtienen MDI monomérico, MDI en bruto, MDI polimérico, combinaciones de los mismos y/o variantes líquidas de los mismos introduciendo grupos uretonimina y/o carbodiimida en dichos poliisocianatos, tal carbodiimida y/o poliisocianato modificado con uretonimina que tienen un valor NCO de 29 a 33 por ciento e incluye de 1 a 45 por ciento en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano en forma de monómero y/o un producto de carbodiimidación del mismo. Para una buena descripción de tales carbodiimidadas y/o poliisocianatos modificados con uretonimina, véase el documento USP 6 765 034.

35 Preferentemente se obtienen MDI monomérico, MDI en bruto, MDI polimérico, combinaciones de los mismos y/o variantes líquidas de los mismos introduciendo grupos uretonimina y/o carbodiimida en dichos poliisocianatos, tal carbodiimida y/o poliisocianato modificado con uretonimina que tienen un valor NCO de 29 a 33 por ciento e incluye de 1 a 45 por ciento en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano en forma de monómero y/o un producto de carbodiimidación del mismo. Para una buena descripción de tales carbodiimidadas y/o poliisocianatos modificados con uretonimina, véase el documento USP 6 765 034.

En la presente invención, el componente de isocianato orgánico puede incluir uno o más poliisocianatos orgánicos, además de y/o en lugar de MDI monomérico según sea necesario, con tal de que otros compuestos de poliisocianato no tengan influencias adversas en el rendimiento de las deseadas propiedades de amortiguación del sonido, gestión de la vibración y resistencia a la llama de la espuma rígida polimérica a base de isocianato. Los ejemplos típicos de tales otros compuestos de poliisocianato incluyen prepolímeros de isocianato terminal que se forman mediante una reacción entre por lo menos uno de los compuestos del MDI monomérico indicado anteriormente, y compuestos de hidrógeno activo apropiados. Para mejorar la conformabilidad y otras características de la espuma obtenida, los otros compuestos de poliisocianato se pueden seleccionar entre isocianatos orgánicos tales como diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoflona (IPDI) y diisocianatos de xileno (XDI), y sus modificaciones. Estos isocianatos se pueden usar en combinaciones de dos o más tipos. Más preferentemente se usan poliisocianatos que tienen una funcionalidad media de isocianato de 2,1 a 3,0 y preferentemente de 2,2 a 2,8.

40 En la presente invención, el componente de isocianato orgánico puede incluir uno o más poliisocianatos orgánicos, además de y/o en lugar de MDI monomérico según sea necesario, con tal de que otros compuestos de poliisocianato no tengan influencias adversas en el rendimiento de las deseadas propiedades de amortiguación del sonido, gestión de la vibración y resistencia a la llama de la espuma rígida polimérica a base de isocianato. Los ejemplos típicos de tales otros compuestos de poliisocianato incluyen prepolímeros de isocianato terminal que se forman mediante una reacción entre por lo menos uno de los compuestos del MDI monomérico indicado anteriormente, y compuestos de hidrógeno activo apropiados. Para mejorar la conformabilidad y otras características de la espuma obtenida, los otros compuestos de poliisocianato se pueden seleccionar entre isocianatos orgánicos tales como diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoflona (IPDI) y diisocianatos de xileno (XDI), y sus modificaciones. Estos isocianatos se pueden usar en combinaciones de dos o más tipos. Más preferentemente se usan poliisocianatos que tienen una funcionalidad media de isocianato de 2,1 a 3,0 y preferentemente de 2,2 a 2,8.

La cantidad de poliisocianato que se usa para preparar espuma flexible resiliente es típicamente suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 0,6 a 1,5, preferentemente de 0,6 a 1,2, aunque se pueden usar intervalos

más amplios en casos especiales. Un intervalo preferido es de 0,7 a 1,05 y un intervalo más preferido es de 0,75 a 1,05.

El lado B de la presente invención comprende un componente reactivo con isocianato (ii) que incluye cualquier tipo de compuesto de los conocidos en la técnica para ese fin, por ejemplo, poliaminas, aminoalcoholes y polialcoholes.

- 5 Los (poliéter)polialcoholes apropiados se han descrito completamente en la técnica anterior e incluyen productos de reacción de óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno, con iniciadores que tienen una funcionalidad de 2 a 8, preferentemente de 3 a 8, y un número medio de hidroxilo preferentemente de alrededor de 100 a 850, más preferentemente de alrededor de 200 a 750, y más preferentemente de 200 a 650. El polialcohol o los polialcoholes pueden tener una viscosidad a 25°C de por lo menos alrededor de 500 cP, como se mide según la
10 ASTM D455. En algunas realizaciones, puede ser preferible una viscosidad más alta, de por lo menos alrededor de 2.000 cP. Preferentemente, el polialcohol o los polialcoholes tienen un peso molecular medio de 100 a 10.000, más preferentemente de 200 a 5.000.

- Los iniciadores apropiados para la presente invención incluyen: polialcoholes, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa;
15 poliaminas, por ejemplo, etilendiamina, tolilendiamina, diaminodifenilmetano y polimetileno polifenileno poliaminas; y aminoalcoholes, por ejemplo, etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Otros polialcoholes apropiados incluyen poliésteres obtenidos por la condensación de proporciones apropiadas de glicoles y polialcoholes de funcionalidad superior con ácidos policarboxílicos. Los polialcoholes aún más apropiados incluyen politioéteres terminados en hidroxilo, poliamidas, poliésteramidas, policarbonatos, poliacetales, polialcoholefinas y polisiloxanos. Otros componentes reactivos con isocianato aún más apropiados incluyen etilenglicol, dietilenglicol,
20 propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y los otros iniciadores mencionados anteriormente. También se pueden usar mezclas de tales componentes reactivos con isocianato. Lo más preferentemente se usan polialcoholes que no comprenden átomos de nitrógeno primarios, secundarios o terciarios.

- 25 De particular importancia para la preparación de las espumas rígidas de polímero basado en isocianato de la presente invención son los (poliéter)polialcoholes y las mezclas de polialcoholes que tienen un número de hidroxilo igual o mayor de 50, preferentemente igual o mayor de 80, más preferentemente igual o mayor de 100. El número de hidroxilo indica el número de grupos hidroxilo reactivos disponibles para la reacción. Se expresa como un número de miligramos de hidróxido de potasio equivalentes al contenido de hidroxilo de un gramo de polialcohol. De particular
30 importancia para la preparación de las espumas rígidas de polímero basado en isocianato de la presente invención son los polialcoholes y mezclas de polialcoholes que tienen un número de hidroxilo igual o inferior a 1.200, preferentemente igual o inferior a 1.000, más preferentemente igual o inferior a 800.

- De particular importancia para la preparación de las espumas rígidas son los productos de reacción de óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno, con iniciadores que contienen de 2 a 8 átomos de
35 hidrógeno activo por molécula. Los iniciadores apropiados incluyen: polialcoholes, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol y sorbitol; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina, tolilendiamina, diaminodifenilmetano y polimetileno polifenileno poliaminas; y aminoalcoholes, por ejemplo, etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Otros polialcoholes apropiados incluyen poliésteres obtenidos por la condensación de proporciones apropiadas de glicoles
40 y polialcoholes de funcionalidad superior con ácidos policarboxílicos. Los polialcoholes aún más apropiados incluyen politioéteres terminados en hidroxilo, poliamidas, poliésteramidas, policarbonatos, poliacetales, polialcoholefinas y polisiloxanos. Los polialcoholes preferidos son los poliéterpolialcoholes que comprenden unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y, lo más preferentemente, polialcoholes de polioxipropileno y polioxietileno que tienen un contenido de oxietileno de por lo menos 10 por ciento y preferentemente de 10 a 85 por ciento en peso. Un
45 componente reactivo con isocianato preferido comprende un poliéterpolialcohol terminado en óxido de etileno.

- Otros polialcoholes que se pueden usar comprenden dispersiones o disoluciones de polímeros de adición o condensación en polialcoholes de los tipos descritos anteriormente. Tales polialcoholes modificados, a menudo denominados polialcoholes "copolímeros" se han descrito completamente en la técnica anterior e incluyen productos
50 obtenidos por polimerización in situ de uno o más monómeros de vinilo, por ejemplo, estireno y acrilonitrilo, en polialcoholes poliméricos, por ejemplo, poliéterpolialcoholes, o por la reacción in situ entre un poliisocianato y un compuesto con función amino o hidroxilo, tal como trietanolamina, en un polialcohol polimérico.

- Los polialcoholes modificados con polímero que son particularmente interesantes según la invención son productos obtenidos por polimerización in situ de estireno y/o acrilonitrilo en polialcoholes de polioxietileno polioxipropileno y productos obtenidos por reacción in situ entre un poliisocianato y un compuesto amino- o hidroxilo-funcional (tal como trietanolamina) en un polioxietileno polioxipropileno polialcohol.
55

Los polialcoholes de polioxialquileo que contienen de 5 a 50 por ciento de polímero dispersado son particularmente útiles. Se prefieren tamaños de partícula del polímero dispersado de menos de 50 micrómetros. También se pueden usar mezclas de tales componentes reactivos con isocianato. Lo más preferentemente se usan polialcoholes que no comprenden átomos de nitrógeno primario, secundario o terciario.

El lado B comprende además un agente de expansión (iii). Para preparar una espuma rígida polimérica a base de isocianato de la presente invención, se requiere un agente de expansión. Los agentes de expansión apropiados pueden ser un agente de expansión orgánico, un agente de expansión inorgánico, un agente de expansión químico o mezclas de los mismos. Por ejemplo, se puede usar una amplia variedad de agentes de expansión, que incluyen

5

agua; varios hidrocarburos; varios hidrofluorocarbonos; varios clorofluorocarbonos; gas como aire, N₂ y CO₂, una variedad de agentes químicos de expansión que producen nitrógeno o dióxido de carbono en las condiciones de la reacción de espumado; y similares. También se pueden usar combinaciones de estos modos de hacer espumas.

Los agentes de expansión físicos apropiados incluyen dióxido de carbono, nitrógeno, argón, agua, aire, nitrógeno y helio. Los agentes de expansión físicos incluyen hidrocarburos alifáticos que tienen 1-9 átomos de carbono e hidrocarburos alifáticos total y parcialmente halogenados que tienen 1-4 átomos de carbono. Los hidrocarburos alifáticos incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, etanol, éter dimetílico y similares. Los hidrocarburos alifáticos total y parcialmente halogenados incluyen fluorocarbonos, clorocarbonos y clorofluorocarbonos. Los ejemplos de fluorocarbonos incluyen fluoruro de metilo, perfluorometano, fluoruro de etilo, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano, difluorometano, perfluoroetano, 2,2-difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, perfluoropropano, dicloropropano, difluoropropano, perfluorobutano, perfluorociclobutano. Los clorocarbonos parcialmente halogenados y clorofluorocarbonos para uso en esta invención incluyen cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124). Los clorofluorocarbonos completamente halogenados incluyen tricloromonofluorometano (CFC-11), diclorodifluorometano (CFC-12), triclorotrifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-trifluoroetano, pentafluoroetano, diclorotetrafluoroetano (CFC-114), cloroheptafluoropropano, y diclorohexafluoropropano. Los agentes de expansión químicos incluyen azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonhidracida, 4,4-oxibencenosulfonil-semicarbazida, p-toluenosulfonilsemi-carbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y trihidrazinotriazina.

10

15

20

25

La cantidad de agente de expansión puede variar ampliamente y depende principalmente del agente de expansión usado y de la densidad deseada de la espuma rígida polimérica a base de isocianato.

Si se usa agua como agente de expansión, generalmente se usa en el intervalo de 0,1 a 5 partes en peso basado en el peso del lado B.

30

Si se usa un hidrocarburo, hidrofluorocarbonos o un clorofluorocarbono como agente de expansión, generalmente se usa en el intervalo de 5 a 30 partes en peso en función del peso del lado B.

Si se usa un gas, como aire, CO₂ o N₂ como agente de expansión, generalmente se usa en el intervalo de 5 a 30 partes en peso basado en el peso del lado B.

35

En una realización de la presente invención, un agente de expansión particularmente deseable es una combinación de agua y un hidrofluorocarbono.

El lado B puede comprender uno o más componentes adicionales (iv). Como un componente adicional (iv), pueden estar presentes uno o más catalizadores en el lado B de la formulación reactiva de la presente invención. Un tipo preferido de catalizador es un catalizador de amina terciaria. El catalizador de amina terciaria puede ser cualquier compuesto que posea actividad catalítica para la reacción entre un polialcohol y un poliisocianato orgánico y por lo menos un grupo amina terciaria. Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetil-bencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilarninoetil)-éter, bis(2-dimetilarninoetil)-éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodilo)bis, trietilendiamina, pentametildietilentriamina, dimetilciclohexilamina, N-acetil-N,N-dimetilamina, N-coco-morfolina, N,N-dimetilaminometil-N-metiletanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis(aminoetil)-éter, N,N-bis(3-dimetil-aminopropil)-N-isopropanolamina, (N,N-dimetil)amino-etoxietanol, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7,N,N-dimorfolinodietil-éter, N-metilimidazol, dimetilaminopropildipropanolamina, bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol, tetrametilamino-bis(propilamina), (dimetil(aminoetoxietil))((dimetilamina)etil)-éter, tris(dimetilaminopropil)amina, dicitlohexilmetilamina, bis(N,N-dimetil)-3-aminopropil)amina, 1,2-etilenpiperidina y metil-hidroxietilpiperazina

40

45

50

El lado B de la formulación reactiva puede contener uno o más catalizadores adicionales, además de o en lugar del catalizador de amina terciaria mencionado anteriormente. De particular interés entre estos son los carboxilatos de estaño y los compuestos de estaño tetravalente. Los ejemplos de estos incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercapto de dibutilestaño, ácidos de dialquilmecapto de dialquilestaño, óxido de dibutilestaño, dimercapto de dimetilestaño, diisooctilmercaptoacetato de dimetilestaño, y similares.

55

Los catalizadores se usan típicamente en pequeñas cantidades. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador usado puede ser de 0,0015 a 5 por ciento en peso, preferentemente de 0,01 a 1 por ciento en peso basado en el peso total del compuesto reactivo con isocianato (ii). Los catalizadores organometálicos se usan típicamente en cantidades hacia el extremo inferior de estos intervalos.

El lado B puede comprender además como uno de los componentes adicionales (iv) un reticulante, que se usa preferentemente, si acaso, en pequeñas cantidades, hasta 2 por ciento en peso, hasta 0,75 por ciento en peso, o hasta 0,5 por ciento en peso basado en el peso total del compuesto reactivo con isocianato (ii). El reticulante contiene por lo menos tres grupos reactivos con isocianato por molécula y tiene un peso equivalente, por grupo reactivo con isocianato, de 30 a alrededor de 125 y preferentemente de 30 a 75. Los aminoalcoholes tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina son tipos preferidos, aunque también se pueden usar compuestos tales como glicerina, trimetilpropano y pentaeritritol.

El lado B puede comprender además un tensioactivo como un componente adicional (iv). Preferentemente, se incluye un tensioactivo en la formulación de espuma para ayudar a estabilizar la espuma a medida que se expande y cura. Los ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes tales como los preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y a continuación óxido de etileno a propilenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas y éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga. También se pueden usar tensioactivos iónicos tales como sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de alquilsulfato ácido de alquilo de cadena larga, ésteres alquilsulfónicos y ácidos alquilarilsulfónicos. Se prefieren los tensioactivos preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y a continuación óxido de etileno a propilenglicol, como son las organosiliconas sólidas o líquidas. Los ejemplos de tensioactivos de organosilicona útiles incluyen copolímeros comercialmente disponibles de polisiloxano/poliéter tales como TEGOSTAB™ B-8729 y B-8719LF disponibles en Goldschmidt Chemical Corp., y tensioactivo NIAx™ L2171 de Momentive Performance Materials. Las organosiliconas líquidas no hidrolizables son las más preferidas. Cuando se usa un tensioactivo, típicamente está presente en una cantidad de 0,0015 a 1,5 por ciento en peso basado en el peso total del isocianato orgánico (i)

Se puede emplear un extensor de cadena como un componente adicional (iv) en el lado B de la formulación reactiva de la presente invención. Un extensor de cadena es un compuesto que tiene exactamente dos grupos reactivos con isocianato y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de hasta 499, preferentemente hasta 250, también puede estar presente. Los extensores de cadena, si están presentes, se usan usualmente en pequeñas cantidades, tal como hasta 10, preferentemente hasta 5 y más preferentemente hasta 2 por ciento en peso basado en el peso total del compuesto reactivo con isocianato (ii). Los ejemplos de extensores de cadena apropiados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, dietiltoluendiamina, poliéteres terminados en amina tales como JEFFAMINE™ D-400 de Huntsman Chemical Company, aminoetilpiperazina, 2-metilpiperazina, 1,5-diamino-3-metil-pentano, isoforonadiamina, etilendiamina, hexanodiamina, hidracina, piperazina, mezclas de los mismos y similares.

El lado B también puede comprender como un componente adicional (iv) una carga, que reduce el coste general, propiedades de carga y otras propiedades físicas del producto. La carga puede constituir hasta alrededor de 50 por ciento del peso total de la formulación reactiva de poliuretano (es decir, el peso combinado del isocianato orgánico (i), el compuesto reactivo con isocianato (ii) y el componente retardante de la llama (iii)). Las cargas apropiadas incluyen talco, mica, montmorillonita, mármol, sulfato de bario (baritas), granito vitrificado molido, vidrio molido, carbonato de calcio, aluminio trihidrato, carbono, aramida, sílice, sílice-alúmina, circonia, talco, bentonita, trióxido de antimonio, caolín, cenizas volantes basadas en carbón y nitrato de boro.

El lado B también puede comprender como un componente adicional (iv) un agente de nucleación, que se puede añadir para controlar el tamaño de las celdas de espuma. Los agentes de nucleación preferidos incluyen sustancias inorgánicas tales como carbonato de calcio, talco, arcilla, óxido de titanio, sílice, sulfato de bario, tierra de diatomeas, mezclas de ácido cítrico y bicarbonato de sodio, y similares. La cantidad de agente de nucleación empleada varía preferentemente de alrededor de 0,01 a alrededor de 5 partes en peso por cien partes en peso de una resina polimérica. Un intervalo más preferido es de 0,1 a alrededor de 3 partes en peso.

Además de los componentes adicionales enumerados aquí anteriormente, el lado B también puede comprender como un componente adicional (iv) seleccionado de un agente de bloqueo de infrarrojos diferente de y además del componente (C), retardantes de la llama, por ejemplo, retardantes de la llama de tipo fosfato, aceite, antioxidante, agente desmoldante, agente mate, estabilizante UV, agente antiestático, antimicrobiano, ayuda de flujo, ayudas de procesado, agentes de resistencia al rayado o deterioro, agentes deslizantes, antibloque, pigmentos, agente tixotrópico, mejorador de flujo o una combinación de los mismos. Cada aditivo se puede usar en una cantidad típica para el tipo de aditivo en una espuma polimérica rígida a base de isocianato, dichas cantidades se determinan fácilmente por una persona experta en la técnica.

La formulación reactiva que proporciona la espuma rígida polimérica a base de isocianato de la presente invención comprende además un componente de negro de carbono (C), que comprende un carbono fluorado, preferentemente un componente de negro de carbono fluorado (v). El carbono fluorado puede estar totalmente en el lado A, totalmente en el lado B, parcialmente en cada lado, preferentemente el carbono fluorado está en el lado B. El carbono fluorado (v), a veces denominado fluoruro de grafito o fluoruro de carbono, es un material sólido que es el resultado de la fluoración de carbono con flúor elemental. El número de átomos de flúor por átomo de carbono puede variar dependiendo de las condiciones de fluoración. La estequiometría variable de átomo de flúor a átomo de carbono del carbono fluorado permite una variación sistemática y uniforme de sus propiedades de resistividad eléctrica.

El carbono fluorado, como se usa aquí, es una clase específica de composiciones que se prepara mediante la adición química de flúor a una o más de las muchas formas de carbono sólido. Además, la cantidad de flúor se puede variar para producir una resistividad deseada específica. Los fluorocarbonos son compuestos orgánicos alifáticos o aromáticos en los que uno o más átomos de flúor se han unido a uno o más átomos de carbono para formar compuestos bien definidos con un solo punto de fusión o punto de ebullición definido. Los fluoropolímeros son moléculas idénticas individuales enlazadas que comprenden cadenas largas unidas por enlaces covalentes. Además, los fluoroelastómeros son un tipo específico de fluoropolímero. De este modo, a pesar de cierta confusión aparente en la técnica, es evidente que el carbono fluorado no es ni un fluorocarbono ni un fluoropolímero y el término se usa en este contexto aquí.

El material de carbono fluorado puede ser cualquiera de los materiales de carbono fluorado como se describe aquí. Los métodos para la preparación de carbono fluorado son bien conocidos y están documentados en la bibliografía, tal como en los siguientes documentos USP 2 786 874; 3 925 492; 3 925 263; 3 872 032 y 4 247 608. Esencialmente, el carbono fluorado se produce calentando una fuente de carbono, tal como carbono amorfo, coque, carbón vegetal, negro de carbono o grafito con flúor elemental a temperaturas elevadas, típicamente entre 150°C y 600°C. Un diluyente tal como nitrógeno se puede mezclar preferentemente con el flúor gaseoso (F₂). La naturaleza y propiedades del carbono fluorado varían con la fuente de carbono en particular, con las condiciones de reacción, y con el grado de fluoración obtenido en el producto final. El grado de fluoración en el producto final se puede variar cambiando las condiciones de reacción del procedimiento, principalmente la temperatura y el tiempo. En general, cuanto más alta sea la temperatura y más prolongado sea el tiempo, mayor será el contenido de flúor.

El carbono fluorado de diversas fuentes de carbono y diversos contenidos de flúor está disponible comercialmente de varias fuentes. Las fuentes de carbono preferidas son negro de carbono, grafito cristalino y coque de petróleo. Una forma de carbono fluorado que es apropiada para el uso según la invención es el monofluoruro de policarbono que usualmente se escribe de manera abreviada CF_x siendo x generalmente hasta alrededor de 1,5, preferentemente de alrededor de 0,01 a alrededor de 1,5, y particularmente preferido de alrededor de 0,04 a alrededor de 1,4. El CF_x tiene una estructura laminar compuesta de capas de anillos de seis carbonos condensados con átomos de flúor unidos a los carbonos y que se encuentran por encima y por debajo del plano de los átomos de carbono. La preparación de carbono fluorado de tipo CF_x se describe, por ejemplo, en los documentos USP 2 786 874 y 3 925 492 mencionados anteriormente. En general, la formación de este tipo de carbono fluorado implica hacer reaccionar catalíticamente carbono elemental con F₂. Este tipo de carbono fluorado se puede obtener comercialmente de muchos proveedores, que incluyen Allied Signal, Morristown, N.J.; Central Glass International, Inc., White Plains, N.Y.; Diakin Industries, Inc., Nueva York, N.Y.; Advanced Research Chemicals, Inc., Catoosa, Oklahoma; y Jiangsu Zhuoxi Fluorination Technology Co. Ltd., Taixing, China.

Otra forma de carbono fluorado que es apropiada para su uso según la invención es la que ha sido postulada por Nobuatsu Watanabe como poli (monofluoruro de dicarbono) que normalmente se escribe de manera abreviada (C₂F)_n. La preparación de carbono fluorado de tipo (C₂F)_n se describe, por ejemplo, en el documento USP 4 247 608 mencionado anteriormente y también en Watanabe et al., "Preparation of Poly(dicarbon monofluoride) from petroleum Coke", Bull. Chem. Soc. Japón, 55, 3197-3199 (1982).

Además, los carbonos fluorados preferidos seleccionados incluyen los descritos en el documento USP 4 524 119 de Luly et al., y aquellos que tienen la fórmula CF_x y se forman por la reacción de C + F₂ = CF_x.

Un carbono fluorado preferido es negro de carbono fluorado. El negro de carbono fluorado por tratamiento superficial es el más preferido. Un modo preferido de preparar negro de carbono fluorado es hacer reaccionar negro de carbono en un medio de F₂ gaseoso al 95 por ciento en un autoclave. Por ejemplo, la presión de F₂ se mantiene inicialmente a 3 bar, y se hace reaccionar durante 1 a 2 horas a una temperatura entre 500°C y 600°C. A continuación, se libera la presión y se disminuye la temperatura para producir negro de carbono fluorado. A diferencia del tratamiento con fluorocarburos, el F₂ gaseoso reacciona directamente con dobles enlaces en la superficie del negro de carbono formando un enlace C-F en la superficie. El enlace C-F resultante es mucho más estable que el tratamiento con fluoropolímero por reacción química, lo que permite que el enlace C-F sobreviva a procedimientos de una fuerte cizalladura y mezcla.

La relación molar de flúor a carbono (F/C) en el negro de carbono fluorado útil en la presente invención es igual o mayor de 5/95, preferentemente igual o mayor de 10/90, más preferentemente igual o mayor de 12/88, más preferentemente igual o mayor de 20/80, y más preferentemente igual o mayor de 30/70. La relación molar de flúor a carbono (F/C) en el negro de carbono fluorado útil en la presente invención es igual o menor de 100/0, preferentemente igual o menor de 95/5, más preferentemente igual o menor de 90/10, más preferentemente igual o menor de 80/20, y más preferentemente igual o menor de 70/30, más preferentemente igual o menor de 60/40, más preferentemente igual o menor de 50/50, y más preferentemente igual o menor de 40/60.

En una realización de la presente invención, el negro de carbono fluorado tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de por lo menos 10/90.

En una realización de la presente invención, un negro de carbono fluorado preferible tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de 10/90 a 100/0.

En una realización de la presente invención, un negro de carbono fluorado preferible tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de 12/88 a 60/40.

En una realización de la presente invención, un negro de carbono fluorado preferible tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de 12/88 a 30/70.

- 5 En otra realización, un negro de carbono fluorado preferible tiene un tamaño medio de partícula de 5 nanómetros a 500 nanómetros.

Además del componente de negro de carbono fluorado (C), puede estar presente un carbono no fluorado (por ejemplo, carbón amorfo, coque, carbón vegetal, negro de carbono y/o grafito) en la formulación reactiva de la presente invención, tal que la relación en peso de negro de carbono fluorado a carbono no fluorado es igual o superior a 50:50, en otras palabras, la cantidad de negro de carbono fluorado presente en la formulación reactiva de la presente invención representa el 50 por ciento en peso o más de todo el carbono presente.

El carbono fluorado está presente en una cantidad igual o mayor de 1 parte, preferentemente en una cantidad igual o mayor de 1,5 partes, preferentemente en una cantidad igual o mayor de 2 partes, preferentemente en una cantidad igual o mayor de 2,5 partes, preferentemente en una cantidad igual o mayor de 3 partes, preferentemente en una cantidad igual o mayor de 4 partes, y más preferentemente en una cantidad igual o mayor de 5 partes, en la que las partes se basan en el peso del lado B (sin incluir (es decir, excluyendo) el peso del negro de carbono fluorado y/o negro de carbono si está en el lado B). El carbono fluorado está presente en una cantidad igual o inferior a 8 partes, preferentemente en una cantidad igual o inferior a 7 partes, y más preferentemente en una cantidad igual o inferior a 6 partes, en la que las partes se basan en el peso del lado B (sin incluir (es decir, excluyendo) el peso del negro de carbono fluorado y/o negro de carbono si está en el lado B).

Se ha encontrado que las formulaciones de espuma de poliuretano que contienen una mezcla de óxidos de polipropileno terminados en óxido de etileno según la invención se procesan bien, especialmente en formulaciones en las que se usa una mezcla de agua y un hidrofluorocarbono como agente de expansión. Un buen procesado aquí se refiere a la capacidad de una formulación de espuma para producir consistentemente espuma de buena calidad en un entorno industrial. El buen procesado se indica por una estructura de celda consistentemente uniforme, un llenado completo del molde, un buen aspecto de la superficie, una densidad de espuma consistente y una consistencia de las propiedades físicas de la espuma a medida que la espuma se produce con el tiempo. La formulación de espuma tolera pequeños cambios en las temperaturas de funcionamiento, niveles de catalizador y otras condiciones del procedimiento que a menudo provocan inconsistencias significativas en el producto en otras formulaciones de espuma de alto contenido en agua.

La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la presente invención también tiene ventajosamente una densidad en el intervalo de 25 a 45 kg/m³, preferentemente de 30 a 40 kg/m³. La densidad se mide convenientemente según la ASTM D 3574.

La espuma rígida polimérica a base de isocianato puede ser de celda cerrada o de celda abierta dependiendo de la aplicación. Para la mayoría de las aplicaciones de aislamiento, la espuma presente es deseablemente superior al 90 por ciento de celda cerrada según la ASTM D2856-A. Una estructura de celda cerrada reduce sustancialmente los efectos de convección, la difusión de gas aislante y la permeación de vapor de agua.

La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la presente invención tiene ventajosamente un factor k que es igual o menor de 0,5 mW/mK, preferentemente igual o menor de 0,2 mW/mK, más preferentemente igual o menor de 0,1 mW/mK por debajo del factor k de una espuma correspondiente preparada a partir de la misma composición formadora de espuma, excepto que se omite el negro de carbono fluorado.

Para fabricar la espuma rígida polimérica a base de isocianato de la presente invención, se prepara una formulación reactiva, comprendiendo dicha formulación reactiva: un lado A que comprende (i) uno o más poliisocianato orgánico y opcionalmente todo o parte del componente de negro de carbono (C) que comprende un componente de negro de carbono fluorado (v) (si el componente (C) no está total o parcialmente en el lado A, está total o parcialmente en el lado B) y un lado B que comprende (ii) uno o más componente reactivo con isocianato, (iii) un agente de expansión; (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un abridor de celda, un tensioactivo, un reticulante, un extensor de cadena, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, fibras de refuerzo, un antioxidante, un conservante, o un eliminador de ácido; y preferentemente todo o parte del componente de negro de carbono (C) que comprende un componente de negro de carbono fluorado (v). El "lado B" es una premezcla que comprende las cantidades apropiadas de polialcohol, negro de carbono fluorado opcional, agente de expansión, catalizador, ayuda de espumado y otras ayudas específicas para el componente de polialcohol/espuma final deseado. Preferentemente, el lado B se mezcla a una temperatura inferior a 40°C, más preferentemente se mezcla a temperatura ambiente (definida aquí de 20°C a 30°C). El lado B a continuación se mezcla con el específico componente orgánico (poli)isocianato que contiene opcionalmente parte o la totalidad del componente de negro de carbono (C) que comprende el negro de carbono fluorado (v), comprendido en el "lado A" en la proporción deseada, formando la formulación reactiva que, cuando se mezcla, permite que ocurra la reacción de espumado. La premezcla de polialcohol (lado B) y el componente de poliisocianato orgánico (lado A) se mezclan entre sí mediante cualquier equipo conocido de espumado de uretano. La formulación reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para curar la formulación reactiva para formar una espuma rígida polimérica a base de

isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas. Tenga en cuenta que el componente de negro de carbono fluorado (v) se requiere en las composiciones reactivas de la presente invención, en otras palabras, el componente (v) no es un componente opcional, sin embargo, opcionalmente se puede añadir totalmente en el lado A, u opcionalmente añadir totalmente en el lado B, u opcionalmente una porción se puede añadir en el lado A y una porción se puede añadir en el lado B.

La premezcla de polialcohol (lado B) y el componente de poliisocianato orgánico (lado A) se mezclan entre sí mediante cualquier equipo conocido de espumado de uretano. La formulación reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para curar la formulación reactiva para formar una espuma rígida de poliuretano. La formulación reactiva se introduce en un molde apropiado, de modo que tenga lugar una reacción de espumado/curado dentro del molde para formar la deseada espuma de poliuretano o se deja espumar/curar para formar un bloque de material o se espuma en su lugar.

La espuma rígida polimérica a base de isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas de la presente invención se puede usar apropiadamente para aislar una superficie o un recinto por aplicación a la superficie o recinto directamente o por aplicación de un panel aislante que comprende la presente espuma. Tales aplicaciones incluyen cualquier superficie aislante o recintos tales como casas, tejados, edificios, refrigeradores, congeladores, electrodomésticos, tuberías, vehículos y similares. Además, con la presente espuma rígida polimérica a base de isocianato de la presente invención se puede formar una pluralidad de partículas de espuma discretas para aplicaciones convencionales de envasado y amortiguación de relleno suelto, o se pueden triturar en fragmentos para su uso como aislamiento expandido.

Ejemplos

En los Ejemplos 1 a 11 y en los Ejemplos comparativos A a C, todos los componentes del lado B se pesan en una botella de plástico y se mezclan a 4.000 rpm durante 20 minutos, a continuación se someten a ultrasonificación de 20 kHz 1-2 h para eliminar las burbujas de aire en la mezcla de polialcohol generada durante la mezcla. Si el negro de carbono fluorado y/o el negro de carbón no tratado se añaden al lado B, se pesan en la botella de plástico con el resto de los componentes. Si se añade el negro de carbono fluorado en el lado A, se añade al isocianato durante 30 minutos y a continuación se mezcla a 3.000 rpm durante 30 minutos. Las formulaciones reactivas resultantes se procesan en forma de espuma rígida de poliuretano mezclando los componentes del lado A y el lado B con agitación a una velocidad de rotación del cabezal a 3.000 rpm durante 6 segundos. La mezcla se vierte a continuación en un molde cerrado de 30 cm por 20 cm por 5 cm y se deja espumar. El molde se abre después de 15 minutos y se retira. Las muestras cortadas de la espuma que miden 20 cm por 20 cm por 2,5 cm se dejan equilibrar durante 24 horas y se determina la medida de la conductividad térmica a 23°C (placa inferior 36°C y placa superior 10°C). Las espumas libres se preparan mezclando el lado A y el lado B como se indica aquí anteriormente y añadiendo la mezcla a un molde abierto de 20 cm por 20 cm por 20 cm para determinar la espuma libre, el tiempo de crema, el tiempo de gelificación y el tiempo libre de pegajosidad se registran en segundos (s).

Los materiales usados en los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos A a C se resumen en la Tabla 1. Las cantidades del lado A (A), el lado B (lado B) y el carbono fluorado y/o componentes de carbono (C) para los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos comparativos A a C se enumeran en la Tabla 2. A menos que se indique lo contrario, en la Tabla 2, las cantidades están en partes en peso, con la cantidad de negro de carbono fluorado y/o negro de carbono en partes en peso basado en el peso total del lado B.

Tiempo de crema (CT), que es el tiempo en el que la espuma comienza a elevarse desde la fase líquida; en este punto, la mezcla líquida se vuelve más clara debido a la formación de burbujas;

Tiempo de gel (GT), que es el tiempo en el que la mezcla de espuma ha desarrollado suficiente resistencia interna para ser dimensionalmente estable; se registra cuando la espuma forma cadenas que se pegan a una espátula de metal introducida y a continuación retirada de la espuma; y

Tiempo libre de pegajosidad (TFT), que es el tiempo en que la piel de la espuma ya no se adhiere a un dedo cubierto con un guante cuando la espuma se toca suavemente.

Densidad de elevación libre y se determina usando una espuma de elevación libre vertida en una bolsa de polietileno colocada en una caja de madera. Se determinan los tiempos de reacción (CT, GT, TFT). La espuma debe alcanzar una altura de unos 25 a 30 cm. Una muestra de espuma se corta después de 24 horas en forma regular, el peso de la muestra y el volumen se miden para calcular la densidad.

El factor K se determina en muestras de espuma cortadas del núcleo de la parte moldeada (20 por 30 por 5 cm) en placas de 20 por 20 por 2,5 cm de espuma 24 horas después de la producción de la espuma y estas muestras se usan para ensayos inmediatamente después del corte. Por ejemplo, la conductividad térmica, λ , o el factor k, se miden a 23°C (temperatura media de la placa) según la ISO 12939-01, usando un instrumento medidor de flujo de calor HC-074 por EKO Instrument Trading Co., Ltd.

La densidad se determina según la ASTM D941-88.

ES 2 702 109 T3

La viscosidad se mide con un reómetro rotatorio AR2000ex de TA Instruments; se usan placas paralelas de 40 mm. La temperatura se controla a 25°C mediante placa peltier. Las velocidades de cizalladura se establecen de 0,1 a 100 s⁻¹ en 10 minutos y la viscosidad se registra en 10 puntos de datos por década.

Tabla 1

Componente	Nombre del Grado	Característica	Proveedor
Polialcohol-1	RN482	F = 6; no. de OH = 482, basado en PO	The Dow Chemical Co.
Polialcohol-2	V490	F = 4,3; no. de OH = 490, basado en PO	The Dow Chemical Co.
Polialcohol-3	T5903	F = 4; no. de OH = 440, basado en PO	The Dow Chemical Co.
Polialcohol-4	SD301	F = 3; no. de OH = 160, basado en PO	The Dow Chemical Co.
Catalizador-1	PC-5	Pentametil-dietilenotriamina	Air Product
Catalizador-2	PC-8	N,N-dimetilciclohexilamina	Air Product
Catalizador-3	PC-41	1,3,5-tris(3-dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina	Air Product
Tensioactivo	AK8850	Tensioactivo de silicona	Goldschmidt
Agente de expansión-1	H ₂ O	Agua	
Agente de expansión-2	HCFC-141b	1,1-dicloro-1-fluoroetano	Sanmei Zhejiang
Isocianato	PAPI™ -27	PMD1	The Dow Chemical Co.
FBC		Relación molar F/C = 5/95	Jiangsu Zhuoxin fluorination technology Co, Ltd.
		Relación molar F/C = 12/88	
		Relación molar F/C = 30/70	
		Relación molar F/C = 60/40	
CB		negro de carbono sin tratar, tamaño de partícula = 20 nm	Shanghai Furui Chemical

5

F = funcionalidad

no. de OH = número de hidroxilo

Basado en PO = polioxipropileno poliéter polialcohol

FBC = negro de carbono fluorado

10

F/C = relación molar de flúor a carbono

CB = negro de carbono no tratado (es decir, fluorado)

Tabla 2

Ejemplo Comparativo	A	B	C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
COMPONENTE														
Poliálcool-1	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01
Poliálcool-2	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01
Poliálcool-3	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01	22,01
Poliálcool-4	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33
Catalizador-1	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
Catalizador-2	1,10	1,1	1,1	1,10	1,1	1,10	1,10	1,1	1,10	1,10	1,1	1,10	1,10	1,10
Catalizador-3	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
Tensioactivo	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
BA-1	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
BA-2	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57	21,57
Isocianato	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116
CB	Lado A	5										2,5	2	1
FBC, F/C=5/95	Lado B		5											
FBC, F/C=12/88	Lado B			5				3	4	6	7		3	4
FBC, F/C=12/88	Lado A													
FBC, F/C=30/70	Lado B					5								
FBC, F/C=60/40	Lado B						5							
PROPIEDADES														
Tiempo de gel	s	45	46	46	45	47	47	46	44	44	47	47	45	47
Factor k a 23°C	mW/mK	18,43	18,36	18,31	17,55	18,03	18,22	18,21	17,99	17,90	17,75	18,16	17,85	17,97
Densidad	Kg/cm ³	39	39,2	38,2	37,3	38,7	37,2	38,9	37,4	37	34,5	37,6	37	36,7
Viscosidad (1s-1)	mPa-s		161000		20420									
Viscosidad (10s-1)	mPa-s		27650		5280									
Viscosidad (100s-1)	mPa-s		11730		3140									

REIVINDICACIONES

1. Una espuma rígida polimérica a base de isocianato que tiene propiedades de aislamiento térmico mejoradas, preparada curando una formulación reactiva preparada mezclando:

(A) un lado A que comprende

5 (i) un isocianato orgánico,

(B) un lado B que comprende:

(ii) un componente reactivo con isocianato,

(iii) un agente de expansión

y

10 (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente de nucleación, un tensioactivo, un reticulante, un extensor de cadena, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, fibras de refuerzo, un antioxidante, un conservante, un agente de bloqueo de infrarrojos o un eliminador de ácido,

y

15 (C) de 3 a 7 partes de negro de carbono que comprende

(v) de 50 a 100 por ciento en peso de un negro de carbono fluorado que tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de por lo menos 10/90, en la que las partes en peso están basadas en el peso del componente (B) del lado B y el componente (C) puede estar totalmente en el lado A (A), totalmente en el lado B (B) o una porción en el lado A y una porción en el lado B.

20 2. La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la reivindicación 1, en donde el isocianato orgánico es diisocianato de 2,4-tolueno (TDI), diisocianato de 2,6-tolueno, o mezclas de los mismos; diisocianato de 2,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, o mezclas de los mismos; mezclas de diisocianatos de difenilmetano y oligómeros de los mismos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de 2 conocida en la técnica como MDI "en bruto" o polimérico; o MDI que comprende grupos uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina y/o isocianurato.

3. La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la reivindicación 1, en donde el componente reactivo con isocianato es un polieterpolialcohol que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un número de hidroxilo de 100 y 850.

4. La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la reivindicación 1, en donde el agente de expansión es un agente de expansión físico, un agente de expansión químico o una mezcla de los mismos.

30 5. La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la reivindicación 1, en donde el componente de negro de carbono (C) es negro de carbono fluorado (v) al 100 por ciento.

6. La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la reivindicación 1, en donde el negro de carbono fluorado tiene un tamaño medio de partícula de 5 nm a 500 nm.

35 7. La espuma rígida polimérica a base de isocianato de la reivindicación 1, en donde dicha espuma tiene un factor k determinado según la ISO 12939-01, de modo que el factor k de la espuma es de por lo menos 0,2 mW/mK por debajo del factor k de una espuma correspondiente preparada a partir de la misma composición formadora de espuma, excepto que se omite el negro de carbono fluorado.

8. Un procedimiento para preparar espuma rígida polimérica a base de isocianato que tiene propiedades de aislamiento térmico mejoradas mediante las etapas de:

40 (I) formar:

(A) un lado A que comprende

(i) un isocianato orgánico,

(B) un lado B que comprende:

(ii) un componente reactivo con isocianato,

45 (iii) un agente de expansión

y

(iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente de nucleación, un tensioactivo, un reticulante, un extensor de cadena, un retardante de la llama, una carga, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, fibras de refuerzo, un antioxidante, un conservante, un agente de bloqueo de infrarrojos o un eliminador de ácido,

5 y

(C) de 3 a 7 partes de negro de carbono que comprende

10 (v) de 50 a 100 por ciento en peso de un negro de carbono fluorado que tiene una relación molar de flúor a carbono (F/C) de por lo menos 10/90, en la que las partes en peso están basadas en el peso del componente (B) del lado B y el componente (C) puede estar totalmente en el lado A (A), totalmente en el lado B (B) o una porción en el lado A y una porción en el lado B;

(II) mezclar el lado A (A) y el lado B (B) conjuntamente para formar una formulación reactiva, en la que uno o ambos del lado A y lado B comprende componente C;

y

15 (III) someter la formulación reactiva resultante a condiciones suficientes para curar la formulación reactiva para formar una espuma rígida polimérica a base de isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas.