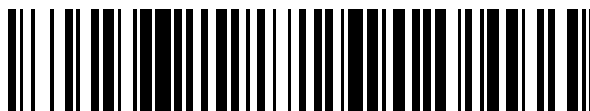


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 011**

51 Int. Cl.:

B32B 27/40	(2006.01)
B32B 5/20	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)
C08G 18/00	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
B29C 44/28	(2006.01)
C08K 3/16	(2006.01)
C08G 18/16	(2006.01)
C08L 75/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2011 PCT/CN2011/077635**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13013391**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2011 E 11869888 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2736719**

54 Título: **Material compuesto de espuma de polímero a base de isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2019

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

72 Inventor/es:
**YIN, ERIC, YI GE;
CHEN, GIVEN, JING;
WANG, BEILEI;
YE, RICKY, L. y
PARENTI, VANNI**

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

ES 2 710 011 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

Material compuesto de espuma de polímero a base de isocianato con propiedades de aislamiento térmico mejoradas

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a espumas de polímero a base de isocianato rígido y a materiales compuestos de las mismas, comprendiendo dichas espumas negro de carbono fluorado que tiene propiedades térmicas mejoradas, específicamente, espumas de poliuretano y/o poliisocianurato rígido para su uso en aplicaciones de aislamiento y métodos para elaborar dichas espumas y materiales compuestos.

Antecedentes de la invención

10 El uso de negro de carbono para reducir el factor k envejecido y, por tanto, mejorar el valor de aislamiento de espumas de polímero, rígidas, de células cerradas se da a conocer en los documentos USP 4.795.763; 5.192.607; y 5.373.026. Estas patentes establecen que carga de negro de carbono dispersada uniformemente efectúa una reducción permanente significativa en el factor k envejecido de las espumas. El no dispersar adecuadamente el negro de carbono y estabilizar la dispersión, puede dar como resultado obstrucción del equipo de producción de espuma y la producción de espuma en donde el negro de carbono se agrupa en los puntales celulares de espuma o se aglomera mucho en una porción de las paredes celulares dando una mejora escasa o ninguna del valor de aislamiento. Por consiguiente, es muy deseable encontrar modos de dispersar de manera sencilla y económica negro de carbono en los componentes empleados en la producción de espuma y estabilizar la dispersión, y después de eso, formar espumas muy aislantes a partir de la mezcla dispersada.

20 El documento US 4 795 763 A da a conocer una espuma de plástico rígido que contiene negro de carbono como material de carga para mejorar las cualidades aislantes de la espuma. El negro de carbono se dispersa uniformemente en todo el producto de espuma y se emplea en una cantidad suficiente para aumentar tanto el valor de aislamiento inicial como envejecido, es decir, el valor R, del producto por encima de los respectivos valores de aislamiento que tendría con el negro de carbono omitido. Se dice que cualquier negro de carbono que puede dispersarse uniformemente en la espuma a niveles de aproximadamente 1-20, preferiblemente de 2 a 10, % en peso, basándose en el peso del polímero en la espuma es apropiado para la mejora del valor de aislamiento.

25 El documento US 6 067 430 A da a conocer un componente polarizable que tiene una capa de espuma de polímero cargada con carbono fluorado que presenta conductividad eléctrica controlada y dureza mejorada.

Sumario de la invención

30 La presente invención proporciona por consiguiente un material compuesto que comprende al menos un sustrato en contacto con una espuma de polímero a base de isocianato rígido compuesta por una formulación reactiva que comprende una mezcla de: (A) un lado A que comprende: (i) un isocianato orgánico; (B) un lado B que comprende: (ii) un componente de isocianato reactivo, (iii) un agente de expansión, y (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente nucleante, un tensioactivo, un agente reticulante, un agente de extensión 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) desde 35 3 hasta 7 partes de negro de carbono que comprende desde el 50 hasta el 100% en peso de (v) un negro de carbono fluorado que tiene una razón molar de flúor con respecto a carbono (F/C) de al menos 10/90, en el que partes en peso se basa en el peso del componente de lado B (B) y el componente (C) puede estar o bien completamente en el lado A (A), completamente en el lado B (B), o bien una porción en el lado A y una porción en el lado B.

40 Una realización de la presente invención es el material compuesto descrito anteriormente en el presente documento en el 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 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.

45 Otra realización de la presente invención es el material compuesto descrito anteriormente en el presente documento en el que el componente de isocianato reactivo es un polioliol que tiene una funcionalidad de desde 2 hasta 8 y un número de hidroxilo de desde 100 y 850.

50 Otra realización de la presente invención es el material compuesto descrito anteriormente en el presente documento en el que el agente de expansión es un agente de expansión físico, un agente de expansión químico, o mezcla de los mismos.

Una realización preferida de la presente invención es el material compuesto descrito anteriormente en el presente documento en el que el componente de negro de carbono (C) es negro de carbono fluorado al 100% (v).

Una realización preferida de la presente invención es el material compuesto descrito anteriormente en el presente documento en el que el negro de carbono fluorado tiene un tamaño de partícula promedio de desde 5 nm hasta 500 nm.

5 Una realización preferida de la presente invención es el material compuesto descrito anteriormente en el presente documento en el que dicha espuma tiene un factor k determinado según la norma ISO 12939-01 de modo que el factor k de la espuma es de al menos 0,2 mW/mK por debajo del factor k de una espuma correspondiente preparada a partir de la misma composición de formación de espuma excepto que se omite el negro de carbono fluorado.

Otra realización de la presente invención es un procedimiento para producir un material compuesto que comprende las etapas de:

10 (I) poner en contacto al menos un sustrato con una mezcla de una formulación reactiva de polímero a base de isocianato rígido que comprende:

(A) un lado A que comprende

(i) un isocianato orgánico,

(B) un lado B que comprende:

15 (ii) un componente de isocianato reactivo,

(iii) un agente de expansión,

y

20 (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente nucleante, un tensioactivo, un agente reticulante, un agente de extensión 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

25 (C) desde 3 hasta 7 partes de negro de carbono que comprende (v) desde el 50 hasta el 100% en peso de un negro de carbono fluorado que tiene una razón molar de flúor con respecto a carbono (F/C) de al menos 10/90, en el que partes en peso se basa en el peso del componente de lado B (B) y el componente (C) puede estar o bien en el lado A (A), completamente en el lado B (B) o bien una porción en el lado A y una porción en el lado B,

(II) someter la formulación reactiva resultante a condiciones suficientes para endurecer la formulación reactiva para formar una espuma de polímero a base de isocianato rígido poniendo en contacto al menos un sustrato que forma un material compuesto que comprende una espuma de polímero a base de isocianato rígido.

30 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una elevación esquemática lateral de un aparato adecuado para producir un material compuesto que comprende una espuma de polímero a base de isocianato rígido según la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones

35 Las espumas de polímero a base de isocianato rígido 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 de isocianato reactivo (ii), un agente de expansión (iii), y opcionalmente uno o más aditivos (iv), y un negro de carbono fluorado (C).

40 Los isocianatos orgánicos adecuados (i) para su 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, preferiblemente, aromáticos, tales como diisocianato de tolueno en forma de sus isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas de los mismos y diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de 2 conocida en la técnica como MDI "en bruto" o polimérico (poliisocianatos de polimetileno-polifenileno), las variantes conocidas de MDI que comprende grupos uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina e/o isocianurato.

45 Preferiblemente 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, teniendo tal poliisocianato modificado con carbodiimida y/o uretonimina un valor de NCO de desde el 29 hasta el 33% e incluye del 1 al 45% en peso de diisocianato de 2,4'-difenilmetano en forma de un monómero y/o un producto de carbodiimidización del mismo. Para una buena descripción de tales poliisocianatos modificados con carbodiimida y/o 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 y/o en lugar de MDI monomérico según sea necesario, siempre que otros compuestos de poliisocianato no tengan influencias adversas sobre el rendimiento en las propiedades deseadas de amortiguación de sonido, gestión de vibración y resistencia a la llama de la espuma de polímero a base de isocianato rígido. Los ejemplos típicos de tales otros compuestos de poliisocianato incluyen prepolímeros de isocianato terminal que se forman mediante una reacción entre al menos uno de los compuestos del MDI monomérico indicado anteriormente, y compuestos de hidrógeno activo adecuados. Para mejorar la formabilidad y otras características de la espuma obtenida, los otros compuestos de poliisocianato pueden seleccionarse de entre isocianatos orgánicos tales como diisocianato de toliileno (TDI), diisocianato de isofolona (IPDI) y diisocianatos de xileno (XDI), y modificaciones de los mismos. Estos isocianatos pueden usarse en combinaciones de dos o más tipos. Lo más preferiblemente, se usan poliisocianatos que tienen una funcionalidad isocianato promedio de 2,1 a 3,0 y preferiblemente de 2,2 a 2,8.

La cantidad de poliisocianato que se usa para elaborar espuma flexible resistente normalmente es suficiente para proporcionar un índice de isocianato de desde 0,6 hasta 1,5, preferible de 0,6 a 1,2, aunque en casos especiales pueden usarse intervalos más amplios. Un intervalo preferido es desde 0,7 hasta 1,05 y un intervalo más preferido es desde 0,75 hasta 1,05.

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

Los polioles (poliéter) adecuados se han descrito totalmente 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 desde 2 hasta 8, preferiblemente de 3 a 8, y un número de hidroxilo promedio preferiblemente desde aproximadamente 100 hasta 850, más preferiblemente desde aproximadamente 200 hasta 750, y más preferiblemente de 200 a 650. El polioliol o polioles pueden tener una viscosidad a 25°C de al menos aproximadamente 500 cP, tal como se mide según la norma ASTM D455. En algunas realizaciones, una mayor viscosidad, de al menos aproximadamente 2.000 cP, puede ser preferible. Preferiblemente, el polioliol o polioles tienen un peso molecular promedio de desde 100 hasta 10.000, más preferiblemente de desde 200 hasta 5.000.

Los iniciadores adecuados para la presente invención incluyen: polioles, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa; poliaminas, por ejemplo, etilendiamina, toliendiamina, diaminodifenilmetano y poliaminas de polimetileno-polifenileno; y aminoalcoholes, por ejemplo etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Otros polioles adecuados incluyen poliésteres obtenidos mediante la condensación de proporciones apropiadas de glicoles y polioles de mayor funcionalidad con ácidos policarboxílicos. Aún polioles adecuados adicionales incluyen polioles terminados en hidroxilo, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos. Aún componentes de isocianato reactivo adecuados adicionales incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina, etanolamina, dietanolamina y los otros iniciadores mencionados anteriormente. También pueden usarse mezclas de tales componentes de isocianato reactivo. Lo más preferiblemente, se usan polioles que no comprenden átomos de nitrógeno primario, secundario y terciario.

De importancia particular para la preparación de las espumas de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención son polioles (poliéter) y mezclas de polioliol que tienen un número de hidroxilo igual a o mayor de 50, preferiblemente igual a o mayor de 80, más preferiblemente igual a 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 equivalente al contenido de hidroxilo de un gramo de polioliol. De importancia particular para la preparación de las espumas de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención son los polioles y mezclas de polioliol que tienen número de hidroxilo igual a o menor de 1.200, preferiblemente igual a o menor de 1.000, más preferiblemente igual a o menor de 800.

De importancia particular para la preparación de las espumas rígidas son productos de reacción de óxidos de alquileo, por ejemplo óxido de etileno y/o óxido de propileno, con iniciadores que contienen desde 2 hasta 8 átomos de hidrógeno activo por molécula. Los iniciadores adecuados incluyen: polioles, por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol y sorbitol; poliaminas, por ejemplo etilendiamina, toliendiamina, diaminodifenilmetano y poliaminas de polimetileno-polifenileno; y aminoalcoholes, por ejemplo etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Otros polioles adecuados incluyen poliésteres obtenidos mediante la condensación de proporciones apropiadas de glicoles y polioles de mayor funcionalidad con ácidos policarboxílicos. Aún polioles adecuados adicionales incluyen polioles terminados en hidroxilo, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos. Polioles preferidos son los polioles poliéter que comprenden unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y lo más preferiblemente polioles de polioxi-etileno-polioxi-propileno que tienen un contenido de oxietileno de al menos el 10% y preferiblemente del 10 al 85% en peso. Un componente de isocianato reactivo preferido comprende un polioliol poliéter ocupado con óxido de etileno.

Otros polioles que pueden usarse comprenden dispersiones o disoluciones de polímeros de adición o condensación en polioles de los tipos descritos anteriormente. Tales polioles modificados, denominados a menudo polioles de

“copolímero” se han descrito con éxito en la técnica anterior e incluyen productos obtenidos mediante la polimerización *in situ* de uno o más monómeros de vinilo, por ejemplo estireno y acrilonitrilo, en polioles poliméricos, por ejemplo polioles poliéter, o mediante la reacción *in situ* entre un poliisocianato y un compuesto amino o hidroxifuncional, tal como trietanolamina, en un poliol polimérico.

- 5 Los polioles modificados con polímero que son particularmente interesantes según la invención son productos obtenidos mediante polimerización *in situ* de estireno y/o acrilonitrilo en polioles de polioxi-etileno-polioxi-propileno y productos obtenidos mediante la reacción *in situ* entre un poliisocianato y un compuesto amino o hidroxifuncional (tal como trietanolamina) en un poliol de polioxi-etileno-polioxi-propileno.

- 10 Los polioles de polioxi-alquileno que contienen desde el 5 hasta el 50% de polímero dispersado son particularmente útiles. Se prefieren tamaños de partícula del polímero dispersado de menos de 50 micrómetros. También pueden usarse mezclas de tales componentes de isocianato reactivo. Lo más preferiblemente, se usan polioles que no comprenden átomos de nitrógeno primario, secundario y terciario.

- 15 El lado B comprende además un agente de expansión (iii). Con el fin de preparar una espuma de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención se requiere un agente de expansión. Agentes de expansión adecuados pueden ser un agente de expansión orgánico, un agente de expansión inorgánico, un agente de expansión químico, o mezclas de los mismos. Por ejemplo, puede usarse una amplia variedad de agentes de expansión, incluyendo agua; diversos hidrocarburos; diversos hidrofluorocarburos; diversos clorofluorocarburos; gas como aire, N₂ y CO₂; una variedad de agentes de expansión químicos que producen dióxido de carbono o nitrógeno en las condiciones de la reacción de espumación; y similares. También pueden usarse combinaciones de estos modos para elaborar espumas.

- 20 Los agentes de expansión físicos adecuados 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, dimetil éter, y similares. Los hidrocarburos alifáticos total y parcialmente halogenados incluyen fluorocarburos, clorocarburos y clorofluorocarburos. Los ejemplos de fluorocarburos 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 clorocarburos y clorofluorocarburos parcialmente halogenados para su 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 clorofluorocarburos totalmente 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, bencenosulfonhidrazida, sulfonil-semicarbazida de 4,4-oxibenceno, sulfonil-semi-carbazida de p-tolueno, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y triazina de trihidracino.

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

- 40 Si se usa agua como agente de expansión, se usa generalmente en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 partes en peso basándose en el peso del lado B.

Si se usa un hidrocarburo, hidrofluorocarburos o un clorofluorocarburo como agente de expansión, se usa generalmente en el intervalo de desde 5 hasta 30 partes en peso basándose en el peso del lado B.

- 45 Si se usa un gas, tal como aire, CO₂ o N₂ como agente de expansión, se usa generalmente en el intervalo de desde 5 hasta 30 partes en peso basándose en el peso del lado B.

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

- 50 El lado B puede comprender uno o más componentes adicionales (iv). Como 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 posee actividad catalítica para la reacción entre un poliol y un poliisocianato orgánico y al menos un grupo amina terciaria. Los catalizadores de amina terciaria representativos incluyen trimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)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-dimetilaminopropil)N-isopropanolamina, (N,N-dimetil)aminoetoxietanol, 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)etiléter, tris(dimetilaminopropil)amina, dicitclohexilmetilamina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, 1,2-etilpiperidina y metil-hidroxiethylpiperazina.

5 El lado B de la formulación reactiva puede contener uno o más de otros catalizadores, además o en lugar del catalizador de amina terciaria mencionado anteriormente. De particular interés entre estos son carboxilatos de estaño y compuestos de estaño tetravalente. Los ejemplos de estos incluyen octoato estannoso, diacetato de dibutilo-estaño, dilaurato de dibutilo-estaño, dimercapturo de dibutilo-estaño, ácidos dialquilmercapto de dialquilo-estaño, óxido de dibutilo-estaño, dimercapturo de dimetilo-estaño, diisooctilmercaptoacetato de dimetilo-estaño, y similares.

10 Los catalizadores se usan normalmente en pequeñas cantidades. Por ejemplo, la cantidad total de catalizador usado puede ser del 0,0015 al 5% en peso, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 1% en peso basándose en el peso total del compuesto de isocianato reactivo (ii). Se usan normalmente catalizadores organometálicos en cantidades hacia el extremo inferior de estos intervalos.

15 El lado B puede comprender además como uno de los componentes adicionales (iv) un agente reticulante, que se usa preferiblemente, si se usa, en pequeñas cantidades, al 2% en peso, hasta el 0,75% en peso, o hasta el 0,5% en peso basándose en el peso total del compuesto de isocianato reactivo (ii). El agente reticulante contiene al menos tres grupos isocianato reactivo por molécula y tiene un peso equivalente, por grupo isocianato reactivo, de desde 30 hasta aproximadamente 125 y preferiblemente desde 30 hasta 75. Los aminoalcoholes tales como monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina son tipos preferidos, aunque también pueden usarse compuestos tales como glicerina, trimetilopropano y pentaeritrol.

20 El lado B puede comprender además un tensioactivo como componente adicional (iv). Un tensioactivo se incluye preferiblemente en la formulación de espuma para ayudar a estabilizar la espuma según se expande y endurece. Los ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos y agentes humectantes tales como los preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y después óxido de etileno a propilenglicol, organosiliconas sólidas o líquidas, y polietilenglicol éteres de alcoholes de cadena larga. También pueden usarse tensioactivos iónicos tales como amina terciaria o sales de alcanolamina de ésteres de sulfato de ácido de alquilo de cadena larga, ésteres sulfónicos de alquilo y ácidos arilsulfónicos de alquilo. Los tensioactivos preparados mediante la adición secuencial de óxido de propileno y después óxido de etileno a propilenglicol se prefieren, como son las organosiliconas sólidas o líquidas. Los ejemplos de tensioactivos de organosilicona útiles incluyen copolímeros de polisiloxano/poliéter comercialmente disponibles tales como TEGOSTAB™ B-8729 y B-8719LF disponibles de Goldschmidt Chemical Corp., y tensioactivo NIAx™ L2171 de Momentive Performance Materials. Son más preferidas organosiliconas líquidas no hidrolizables. Cuando se usa un tensioactivo, está normalmente presente en una cantidad del 0,0015 al 1,5% en peso basándose en el peso total del isocianato orgánico (i).

30 Puede emplearse un agente de extensión de cadena como componente adicional (iv) en el lado B de la formulación reactiva de la presente invención. Un agente de extensión de cadena es un compuesto que tiene exactamente dos grupos isocianato reactivo y un peso equivalente por grupo isocianato reactivo de hasta 499, preferiblemente hasta 250, también puede estar presente. Los agentes de extensión de cadena, si están presentes, se usan habitualmente en pequeñas cantidades, tales como hasta 10, preferiblemente hasta 5 y más preferiblemente hasta el 2% en peso basándose en el peso total del compuesto de isocianato reactivo (ii). Los ejemplos de agentes de extensión de cadena adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-di-metilolciclohexano, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, dietiltoluenodiamina, poliéteres terminados en amina tales como JEFFAMINE™ D-400 de Huntsman Chemical Company, aminoethylpiperazina, 2-metilpiperazina, 1,5-diamino-3-metilpentano, isoforondiamina, etilendiamina, hexanodiamina, hidrazina, piperazina, mezclas de los mismos y similares.

45 El lado B también puede comprender como componente adicional (iv) una carga, que reduce el coste global, que porta la carga y otras propiedades físicas del producto. La carga puede constituir hasta aproximadamente el 50% del peso total de la formulación de poliuretano reactivo (es decir, el peso combinado del isocianato orgánico (i), el compuesto de isocianato reactivo (ii), y el componente retardante de la llama (iii)). Las cargas adecuadas incluyen talco, mica, montmorillonita, mármol, sulfato de bario (baritos), granito de vidrio molido, vidrio molido, carbonato de calcio, aluminio trihidratado, carbono, aramid, sílice, sílice-alúmina, zirconia, talco, bentonita, trióxido de antimonio, caolín, cenizas volantes a base de carbón y nitruro de boro.

55 El lado B también puede comprender como componente adicional (iv) un agente nucleante, que puede añadirse con el fin de controlar el tamaño de las células de espuma. Los agentes nucleantes 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 nucleante empleada oscila preferiblemente entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5 partes en peso por cien partes en peso de una resina de polímero. Un intervalo más preferido es desde 0,1 hasta aproximadamente 3 partes en peso.

Además de los componentes adicionales indicados anteriormente en el presente documento, el lado B también puede comprender como 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 de liberación de molde, agente deslustrador, estabilizador de UV, agente antiestático, antimicrobiano, adyuvante del flujo, adyuvante del procesamiento, agente de resistencia al rascado o a la uña, agentes deslizantes, agentes antibloqueantes, pigmentos, agente tixotrópico, potenciador de flujo o una combinación de los mismos. Cada aditivo puede usarse en una cantidad típica para el tipo de aditivo en una espuma de polímero a base de isocianato rígido, dichas cantidades las determina fácilmente un experto en la técnica.

La formulación reactiva que proporciona la espuma de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención comprende además un componente de negro de carbono (C), que comprende un carbono fluorado, preferiblemente un componente de negro de carbono fluorado (v). El carbono fluorado puede estar completamente en el lado A, completamente en el lado B, parcialmente en cada lado, preferiblemente 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 resulta de la fluoración de carbono con flúor elemental. El número de átomos de flúor por átomo de carbono puede variar según las condiciones de fluoración. La estequiometría átomo de flúor con respecto a átomo de carbono variable de carbono fluorado permite una variación sistemática y uniforme de sus propiedades de resistencia eléctrica.

El carbono fluorado, tal como se usa en el presente documento, es una clase específica de composiciones que se prepara mediante la adición química de flúor a uno o más de las muchas formas de carbono sólido. Además, la cantidad de flúor puede variarse con el fin de producir una resistencia específica, deseada. Los fluorocarburos son o bien compuestos orgánicos alifáticos o bien 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 punto de fusión o punto de ebullición único marcado. Los fluoropolímeros son moléculas idénticas acopladas que comprenden cadenas largas unidas juntas mediante enlaces covalentes. Además, los fluoroelastómeros son un tipo específico de fluoropolímero. Por tanto, a pesar de alguna confusión evidente en la técnica, resulta evidente que el carbono fluorado no es ni un fluorocarburo ni un fluoropolímero y el término se usa en este contexto en el presente documento.

El material de carbono fluorado puede ser cualquiera de los materiales de carbono fluorado tal como se describe en el presente documento. Los métodos para la preparación de carbono fluorado se conocen bien 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, se produce carbono fluorado calentando una fuente de carbono tal como carbono amorfo, coque, carbón, negro de carbono o grafito con flúor elemental a temperaturas elevadas, normalmente entre 150°C y 600°C. Un diluyente tal como nitrógeno puede mezclarse preferiblemente con el gas flúor (F₂). La naturaleza y propiedades del carbono fluorado varían con la fuente de carbono particular, las condiciones de reacción y con el grado de fluoración obtenido en el producto final. El grado de fluoración en el producto final puede variarse cambiando las condiciones de reacción del procedimiento, principalmente la temperatura y el tiempo. Generalmente, cuanto mayor sea la temperatura y más largo el tiempo, mayor será el contenido de flúor.

El carbono fluorado de fuentes de carbono variables y contenido de flúor variable está comercialmente disponible 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 útil para su uso según la invención es monofluoruro de policarbono que se escribe habitualmente de manera abreviada CF_x siendo x generalmente de hasta aproximadamente 1,5, preferiblemente desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1,5, y particularmente preferido desde aproximadamente 0,04 hasta aproximadamente 1,4. CF_x tiene una estructura laminar que se compone de capas de seis anillos de carbono condensados con átomos de flúor unidos a los carbonos y que quedan por encima y por debajo del plano de los átomos de carbono. Se describe la preparación de carbono fluorado tipo CF_x, por ejemplo, en los documentos mencionados anteriormente USP 2.786.874 y 3.925.492. Generalmente, la formación de este tipo de carbono fluorado implica hacer reaccionar carbono elemental con F₂ de manera catalítica. Este tipo de carbono fluorado puede obtenerse comercialmente de muchos vendedores, incluyendo 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 Jianguo Zhuoxi Fluorination Technology Co. Ltd., Taixing, China.

Otra forma de carbono fluorado que es adecuada para su uso según la invención es la que ha postulado Nobuatsu Watanabe como poli(monofluoruro de dicarbono) que se escribe habitualmente de manera abreviada (C₂F)_n. Se describe la preparación de carbono fluorado tipo (C₂F)_n, por ejemplo, en los documentos mencionados anteriormente USP 4.247.608, 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 aquellos descritos en el documento USP 4.524.119 de Luly *et al.*, y aquellos que tienen la fórmula CF_x y se forman mediante la reacción de C+F₂=CF_x.

Un carbono fluorado preferido es negro de carbono fluorado. El negro de carbono fluorado mediante tratamiento de la superficie es el más preferido. Un modo preferido de preparar negro de carbono fluorado es hacer reaccionar negro de carbono en un entorno de gas F₂ al 95% en un autoclave. Por ejemplo, la presión de F₂ se mantiene a 3 bar inicialmente, y se hace reaccionar durante de 1 a 2 horas a una temperatura entre 500°C y 600°C. Entonces, la presión se libera y la temperatura disminuye proporcionando negro de carbono fluorado. Diferente del tratamiento químico con fluoro, gas F₂ reacciona directamente con dobles enlaces en la superficie de negro de carbono formando un enlace C-F sobre la superficie. El enlace de C-F resultante es mucho más estable que el tratamiento

con fluoropolímero mediante reacción química, que permite que el enlace C-F sobreviva bajo fuerte cizalladura en los procesos de mezclado.

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

En una realización de la presente invención, el negro de carbono fluorado tiene una razón molar de flúor con respecto a carbono (F/C) de al menos 10/90.

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

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

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

En otra realización, un negro de carbono fluorado preferible tiene un tamaño de partícula promedio de desde 5 nanómetros hasta 500 nanómetros.

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

El carbono fluorado está presente en una cantidad igual a o mayor de 1 parte, preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 1,5 partes, preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 2 partes, preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 2,5 partes, preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 3 partes, preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 4 partes, y más preferiblemente en una cantidad igual a o mayor de 5 partes, en la que partes se basa en el peso del lado B (no incluyente (es decir, excluyente) 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 a o menos de 8 partes, preferiblemente en una cantidad igual a o menos de 7 partes, y más preferiblemente en una cantidad igual a o menos de 6 partes, en el que partes se basa en el peso del lado B (no incluyente (es decir, excluyente) el peso del negro de carbono fluorado y/o negro de carbono si está en el lado B).

Las formulaciones de espuma de poliuretano que contienen una mezcla de óxidos de polipropileno ocupados por óxido de etileno según la invención se ha encontrado que se procesan bien, especialmente en formulaciones en las que se usa mezcla de agua y un hidrofluorocarburo como agente de expansión. Buen procesamiento en el presente documento se refiere a la capacidad de una formulación de espuma de producir sistemáticamente espuma de buena calidad en un entorno industrial. Buen procesamiento está indicado por estructura celular sistemáticamente uniforme, llenado del molde completo, sistemáticamente buen aspecto superficial, densidad de espuma uniforme y constancia en las propiedades físicas de espuma según se produce la espuma a lo largo del 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 de producto significativas en otras formulaciones de espuma de alto contenido en agua.

La espuma de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención también tiene ventajosamente una densidad en el intervalo de 25 a 45 kg/m³, preferiblemente desde 30 hasta 40 kg/m³. La densidad se mide de manera conveniente según la norma ASTM D 3574.

La espuma de polímero a base de isocianato rígido puede ser una célula cerrada o célula abierta según la aplicación. Para la mayoría de aplicaciones de aislamiento, la presente espuma es de manera deseable mayor del 90% de células cerradas según la norma ASTM D2856-A. Una estructura de célula cerrada reduce sustancialmente efectos de convección, difusión de gas aislante y permeación de vapor de agua.

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

Para fabricar la espuma de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención, se prepara una formulación reactiva, comprendiendo dicha formulación reactiva: un lado A que comprende (i) uno o más poliisocianatos orgánicos 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 en absoluto o parcialmente en el lado A, está todo o parcialmente en el lado B) y un lado B que comprende (ii) uno o más componentes de isocianato reactivo, (iii) un agente de expansión; (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un abridor de células, un tensioactivo, un agente reticulante, un agente de extensión 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 preferiblemente 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 mezcla previa que comprende las cantidades apropiadas de polioliol, negro de carbono fluorado opcional, agente de expansión, catalizador, adyuvante de la espumación, y otros adyuvantes específicos del componente de polioliol deseado/espuma final. Preferiblemente, el lado B se mezcla junto a una temperatura menor de 40°C, más preferiblemente se mezcla junto a temperatura ambiental (definida en el presente documento como desde 20°C hasta 30°C). El lado B se mezcla entonces con el componente de (poli)isocianato orgánico específico que contiene opcionalmente parte o todo el componente de negro de carbono (C) que comprende el negro de carbono fluorado (v), comprendido en el "lado A" a la razón deseada, formando la formulación reactiva que, cuando se mezcla, permite que se produzca la reacción de espumación. La mezcla previa de polioliol (lado B) y el componente de poliisocianato orgánico (lado A) se mezclan juntos mediante cualquier equipo de espumación de uretano conocido. La formulación reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para endurecer la formulación reactiva para formar una espuma de polímero a base de isocianato rígido con propiedades de aislamiento térmico mejoradas. Obsérvese 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, puede añadirse de manera opcional completamente en el lado A, o añadirse de manera opcional completamente en el lado B, o puede añadirse opcionalmente una porción en el lado A y puede añadirse una porción en el lado B.

La mezcla previa de polioliol (lado B) y el componente de poliisocianato orgánico (lado A) se mezclan juntos mediante cualquier equipo de espumación de uretano conocido. La formulación reactiva resultante se somete a condiciones suficientes para endurecer la formulación reactiva para formar una espuma de poliuretano rígido. La formulación reactiva se introduce o bien en un molde adecuado, de modo que tiene lugar una reacción de espumación/endurecimiento dentro del molde para formar la espuma de poliuretano deseada o bien se permite que espume/endurezca para formar una plancha de mezcla o se espuma en su sitio.

La espuma de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención es particularmente adecuada para su uso como material de aislamiento, por ejemplo en aplicaciones para tejados, paneles de paredes de edificios y aparatos, especialmente aquellos tales como frigoríficos o congeladores. La espuma puede usarse sola y/o como componente en una estructura de material compuesto. La espuma proporciona aislamiento del calor y/o frío y también puede servir para aumentar la integridad estructural y/o resistencia de tales aplicaciones.

La espuma de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención puede producirse mediante un procedimiento discontinuo o continuo, llevándose a cabo la reacción de espumación y posterior endurecimiento en un molde o sobre un transportador. El producto de espuma puede producirse de manera adecuada como un material compuesto o laminado de espuma (a) poniendo en contacto al menos un sustrato, tal como una hoja de revestimiento con la formulación reactiva (por ejemplo, la mezcla de formación de espuma), y (b) espumando la mezcla, preferiblemente la espuma se adhiere al sustrato o lámina de revestimiento.

Cuando la espuma es un componente de una estructura de material compuesto, la espuma está en contacto con o se adhiere a al menos un sustrato que puede ser una capa o lámina de revestimiento de un material rígido o elástico tal como papel, por ejemplo papel kraft, película, vidrio, tablero de partículas, plástico incluyendo plástico termoplástico y termoestable, revestimiento de metal por ejemplo aluminio, fieltros impregnados con asfalto, esteras de fibras de vidrio, así como combinaciones de dos o más de lo anterior.

En algunas aplicaciones, tales como frigoríficos, congeladores, calentadores de agua caliente, tanques de almacenamiento, tubería en tubería etc., el material compuesto que comprende la espuma de poliuretano rígido de la presente invención se produce inyectando los componentes de formación de espuma de un poliuretano rígido, o la formulación reactiva, en una cavidad, este procedimiento se denomina a veces vertido *in situ*. La cavidad es normalmente una estructura hueca con paredes de metal o plástico. El metal o plástico que comprende las paredes es el sustrato con el que la espuma está en contacto o al que la espuma se adhiere. La formulación reactiva en primer lugar rellena la cavidad y después se somete a condiciones que permiten que se produzcan las reacciones de espumación y endurecimiento completas dando como resultado el material compuesto de espuma de poliuretano rígido de la presente invención. En tales aplicaciones, por ejemplo, aislamiento de tuberías, aplicaciones de vertido *in situ*, o aplicaciones de espuma en aerosol, la superficie de la tubería, molde para vertido *in situ*, o el material al que se aplica el aerosol es el sustrato del material compuesto de la presente invención.

Dicha formulación reactiva comprende un lado A que comprende (i) un isocianato orgánico, y un lado B que comprende: (ii) un componente de isocianato reactivo, (iii) un agente de expansión, y (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente nucleante, un tensioactivo, un agente reticulante, un agente

de extensión 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 desde 3 hasta 7 partes de negro de carbono que comprende (v) desde el 50 hasta el 100% en peso de un negro de carbono fluorado que tiene una razón molar de flúor con respecto a carbono (F/C) de al menos 10/90, en el que partes en peso se basa en el peso del componente de lado B, y el componente de negro de carbono puede estar o bien completamente en el lado A, completamente en el lado B, o bien una porción en el lado A y una porción en el lado B. la formulación reactiva puede tener opcionalmente componentes adicionales normalmente usados en composiciones de poliuretano rígido, tales como un agente espumante, uno o más catalizadores, un tensioactivo, un agente reticulante, un agente de extensión 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, un eliminador de ácido, etc. Los componentes pueden mezclarse juntos a temperaturas desde 0°C hasta 150°C, preferiblemente menos de 40°C.

El negro de carbono fluorado, u otros aditivos sólidos tales como escama de Al, pueden o bien mezclarse con formulación de polioliol antes de cargarse en un tanque de almacenamiento de una mezcladora de alta/baja presión (por ejemplo, mezcladora de alta presión Cannon, Henneckle). Alternativamente, el negro de carbono, u otros aditivos sólidos, pueden mezclarse con el polioliol (lado B) y el isocianato (lado A) en una cámara de mezclado por medio de una tercera corriente; para esto se prefiere una mezcladora de alta presión equipada con un cabezal de mezclado de tres componentes, por ejemplo un cabezal de mezclado de la serie Cannon FPL. Un método más preferido de la presente invención es usar una mezcladora de alta presión que inyecta los reactivos mezclados en un molde (por ejemplo, molde de frigorífico), y permite que los reactivos se llenen, reaccionen, espumen y se endurezcan en la cavidad del molde, para detalles adicionales véase "Polyurethanes, Kunststoff-handbuch, volumen 7, 1ª ed. 1966".

La formulación reactiva puede usarse para espuma en aerosol. El negro de carbono fluorado puede mezclarse bien con polioliol o isocianato y cargarse en un tanque de almacenamiento de reactivo antes de la espumación por inyección, después puede usarse una mezcladora de tipo pistola de aerosol para pulverizar la mezcla sobre el sustrato, por ejemplo el tejado del edificio. La mezcla entonces puede espumarse como es habitual. Un equipo de ejemplo para esta aplicación es el equipo Graco Fusion CS series (Clear shot).

El procedimiento se lleva a cabo ventajosamente de manera continua depositando la formulación reactiva sobre una(s) lámina(s) de revestimiento(s) que está(n) transportándose a lo largo de una línea de producción. En una realización preferida, se coloca(n) otra(s) lámina(s) de revestimiento(s) sobre la mezcla depositada formando una estructura en sándwich con la espuma en el centro. La mezcla de formación de espuma depositada se endurece térmicamente de manera conveniente a una temperatura de desde aproximadamente 20°C hasta 150°C en un aparato adecuado, tal como un horno o molde calentado. Pueden emplearse tanto procedimientos de elevación libre como de elevación limitada en la producción de espuma, por ejemplo, véase el documento USP 4.572.865.

Un método preferido de utilización de la formulación reactiva dada a conocer anteriormente en los procedimientos de formación de material compuesto de la invención puede ilustrarse con referencia al aparato mostrado en la figura 1. El aparato incluye tanques 10, 11 y 12 para contener los componentes espumables y aditivos tales como tensioactivo, colorante, agente de expansión, etc. Los tanques se cargan con la mezcla de formación de espuma de cualquier manera que sea conveniente y preferida para la mezcla dada. Por ejemplo, en la producción de una espuma a base de isocianato, la mezcla de formación de espuma puede dividirse en tres componentes líquidos, con la mezcla de negro de carbono/poliisocianato, tensioactivo y agente de expansión en el tanque 10, el polioliol en el tanque 11 y el catalizador en el tanque 12, cada uno respectivamente conectado a líneas 13, 14 y 15 de salida. Las temperaturas de los componentes se controlan para garantizar procesamiento satisfactorio. Las líneas 13, 14 y 15 forman la entrada de las bombas 16, 17 y 18 dosificadoras. El aparato también está dotado de un tanque de almacenamiento (no mostrado) para un agente de formación de espuma. Este tanque descarga en un conducto 19 que se abre en una intersección 20 en forma de "T" en la línea 13. Una válvula 21 de comprobación y válvula 22 de bola en el conducto 19 garantizan que no haya respaldo del material hacia el tanque de almacenamiento del agente de formación de espuma. El agente de formación de espuma en cambio puede introducirse de la misma manera en la línea 14 o ambas líneas 13 y 14. Las bombas 16, 17 y 18 descargan respectivamente a través de las líneas 23, 24 y 25. Las líneas 24 y 25 comprenden ramificaciones que se abren en la línea 26, y las líneas 23 y 26 se conectan a su vez respectivamente a las líneas 27 y 28 flexibles. Las líneas 27 y 28 flexibles descargan a un cabezal 29 de mezclado. El aparato también está dotado de un rodillo 30 de material 31 de revestimiento inferior, y un rodillo 30' de material 31' de revestimiento superior. Cuando sólo se usa un material de revestimiento inferior, el material de revestimiento superior puede sustituirse por una red recubierta con un agente de liberación. El aparato también está dotado de rodillos 32 y 33 dosificadores, y un horno 34 dotado de respiraderos 35 y 35' para introducir y circular aire caliente. El aparato también incluye rodillos 36 y 37 sensores, cada uno de los cuales tiene preferiblemente una cubierta 38 y 39 exterior flexible, y medios 40a de corte para cortar material lateral en exceso y 40b para seccionar el plástico de espuma revestido producido en longitudes finitas, produciendo de ese modo paneles discretos.

Como ejemplo de la operación, el tanque 10 se carga con la dispersión de poliisocianato orgánico/negro de carbono, agente de expansión y tensioactivo, el tanque 11 se carga con el polioliol, y el tanque 12 se carga con la composición de catalizador. Las velocidades de las bombas 16, 17 y 18 se ajustan para dar las razones deseadas de los componentes contenidos en los tanques 10 y 12, tras lo cual estos componentes pasan respectivamente a las líneas

13, 14 y 15. Cuando se lleva a cabo un procedimiento de formación de espuma-espumación, el agente de formación de espuma se inyecta en la línea 13 aguas arriba de la bomba 16 dosificadora. Los componentes pasan a través de las líneas 23, 24 y 25, así como las líneas 26, 27 y 28, tras lo cual se mezclan en el cabezal 29 de mezclado y se depositan de ahí. Por medio de la rotación de los rodillos 36 y 37 tensores, el material de revestimiento inferior se tira del rodillo 30, mientras que el material de revestimiento superior se tira del rodillo 30'. El material de revestimiento pasa a lo largo de los rodillos de retorno tales como rodillos 41 y 42 de retorno y se dirige a la línea de contacto entre los rodillos 32 y 33 dosificadores de rotación. Se hace que el cabezal 29 de mezclado se mueva de delante a atrás, es decir, fuera del plano de la figura por medio de su montaje sobre un medio 43 alternativo. De esta manera, puede mantenerse una cantidad uniforme de material aguas arriba de la línea de contacto entre los rodillos 32 y 33 dosificadores. La estructura del material compuesto en este punto que comprende material 31 y 31' de revestimiento inferior y superior que tiene entre medias una mezcla 44 espumable pasa ahora al horno 34 y a lo largo del transportador que se extiende generalmente en horizontal. Mientras en el horno 34, el núcleo se expande bajo la influencia de calor añadido por el aire caliente de los respiraderos 35 y 35' y debido al calor generado en la reacción exotérmica entre el polioliol e isocianato en presencia del catalizador. La temperatura dentro del horno está controlada por la variación de la temperatura del aire caliente de los respiraderos 35 y 35' con el fin de garantizar que la temperatura dentro del horno 34 se mantenga dentro de los límites deseados de 40°C a 150°F, y preferiblemente de 80°C a 120°C. La espuma, bajo la influencia del calor añadido al horno, se endurece formando material 45 compuesto de espuma revestido. El material 45 compuesto entonces abandona el horno 34, pasa entre los rodillos 36 y 37 tensores, y se corta mediante medios 40a y 40b de corte de longitud y borde lateral en longitudes finitas, formando de ese modo paneles 46 y 46' discretos del producto de material compuesto.

Numerosas modificaciones del aparato descrito anteriormente serán inmediatamente evidentes para los expertos en la técnica, por ejemplo véase el documento USP 5.192.607. Cualquier lámina de revestimiento previamente empleada para producir paneles de construcción puede emplearse en la presente invención.

La espuma de polímero a base de isocianato rígido con propiedades de aislamiento térmico mejoradas de la presente invención puede usarse adecuadamente como componente para aislar un sustrato, una lámina de revestimiento, una superficie, o un cerramiento que forma un material compuesto aplicando el sustrato, lámina de revestimiento, superficie, o cerramiento directamente o aplicando un panel aislante que comprende la espuma presente. Tales aplicaciones incluyen cualquier superficie o cerramiento aislante tal como alojamientos, tejados, edificios, por ejemplo, la mezcla espumada con una o más láminas de revestimiento puede pegarse, colgarse o ensamblarse como panel externo de construcción con fines de aislamiento, frigoríficos, congeladores, aparatos, tuberías, vehículos, y similares. Además, la presente espuma de polímero a base de isocianato rígido de la presente invención puede formarse para dar una pluralidad de partículas espumadas discretas para aplicaciones convencionales de relleno suelto y empaquetamiento, o puede triturarse en chatarra para su uso como aislamiento soplado.

35 Ejemplos

En los ejemplos 1 a 11 y ejemplos comparativos A a C, todos los componentes de lado B se pesan en una botella de plástico y se mezclan a 4000 rpm durante 20 minutos, entonces se someten a ultrasonificación de 20 kHz 1-2 h para eliminar burbujas de aire en la mezcla de polioliol generadas durante el mezclado. Si el negro de carbono fluorado y/o negro de carbono no tratado se añaden al lado B, se pesan en la botella de plástico con el resto de los componentes. Si el negro de carbono fluorado se añade en el lado A, se añade al isocianato a lo largo de 30 minutos entonces se mezcla a 3000 rpm durante 30 minutos. Las formulaciones reactivas resultantes se procesan en espuma de poliuretano rígido mezclando el lado A y los componentes de lado B con mezclado a una velocidad de rotación del cabezal a 3000 rpm durante 6 segundos. La mezcla se vierte entonces en un molde cerrado de 30 cm x 20 cm x 5 cm y se permite que espume. El molde se abre tras 15 minutos y se retira. Se permite que las muestras cortadas de la espuma que miden 20 cm x 20 cm x 2,5 cm se equilibren durante 24 horas y se determina la conductividad térmica a 23°C (placa inferior 36°C y placa superior 10°C). Se elaboran espumas libres mezclando el lado A y lado B tal como antes en el presente documento y añadiendo la mezcla a un molde abierto de 20 cm x 20 cm x 20 cm para determinar la espuma libre, se registran el tiempo de cremado, tiempo de gelificación y tiempo libre de pegajosidad en segundos (s).

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

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

Tiempo de gelificación (GT) que es el tiempo en el que la mezcla de espuma ha desarrollado suficiente resistencia interna para ser estable de manera dimensional; se registra cuando la espuma forma hilos que se pegan a la espátula de metal colocada y entonces se retira de la espuma; y

ES 2 710 011 T3

Tiempo libre de pegajosidad (TFT) que es el tiempo en el que la piel de la espuma ya no se pega a un dedo cubierto por un guante cuando la espuma se toca cuidadosamente.

5 Se determina la densidad de elevación libre 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 aproximadamente 25 a 30 cm. Se corta una muestra de espuma después de 24 horas en una forma regular; se miden el peso y el volumen de la muestra para calcular la densidad.

10 Se determina el factor k en muestras de espuma cortadas a partir del núcleo de la parte moldeada (20 x 30 x 5 cm) en una placa de espuma de 20 x 20 x 2,5cm 24 horas tras la producción de espuma y estas muestras se usan para pruebas inmediatamente después de cortar. Se mide lambda, por ejemplo, conductividad térmica o factor k, a 23°C (temperatura de placa promedio) según la norma ISO 12939-01, usando un instrumento medidor de flujo térmico HC-074 de EKO Instrument Trading Co., Ltd.

Se determina la densidad según la norma ASTM D941-88.

15 Se mide la viscosidad con un reómetro giratorio AR2000ex de TA instrument; se usan placas paralelas de 40 mm. Se controla la temperatura a 25°C mediante placa Peltier. Las velocidades de corte se establecen de desde 0,1 hasta 100 S-1 en el plazo de 10 minutos y la viscosidad se registra en 10 puntos de datos por década.

Tabla 1

Componente	Nombre de calidad	Característica	Proveedor
Poliol-1	RN482	F=6; n.º de OH = 482, a base de PO	The Dow Chemical Co.
Poliol-2	V490	F=4,3; n.º de OH = 490, a base de PO	The Dow Chemical Co.
Poliol-3	T5903	F=4; n.º de OH = 440, a base de PO	The Dow Chemical Co.
Poliol-4	SD301	F=3; n.º de OH = 160, a base de PO	The Dow Chemical Co.
Catalizador-1	PC-5	Pentametil-dietilentriamina	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	PMDI	The Dow Chemical Co.
FCB		Razón molar F/C = 5/95	Jiangsu Zhuoxin fluorination technology Co., Ltd.
		Razón molar F/C = 12/88	
		Razón molar F/C = 30/70	
		Razón molar F/C = 60/40	
CB		Negro de carbono no tratado, tamaño de partícula = 20 nm	Shanghai Furui Chemical Company

F = funcionalidad

20 n.º de OH = número de hidroxilo

A base de PO = poliéter de oxipropileno-poliol

FCB = negro de carbono fluorado

F/C = razón molar de flúor con respecto a carbono

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

- 5 Los ejemplos 12 y 13 y ejemplos comparativos D y E son ejecuciones a gran escala de algunas de las formulaciones a pequeña escala dadas a conocer anteriormente en el presente documento. Las composiciones para los ejemplos 12 y 13 y ejemplos comparativos D y E son tal como sigue: el ejemplo comparativo D es el mismo que el ejemplo comparativo A anterior; el ejemplo 12 es el mismo que el ejemplo 1 anterior; el ejemplo 13 es el mismo que el ejemplo 10 anterior con la diferencia de que todo el negro de carbono y negro de carbono fluorado se cargan en el lado B y no en el lado A; y el ejemplo comparativo E es el mismo que el ejemplo comparativo B anterior con la
- 10 excepción de que el negro de carbono se carga en el lado B y no el lado A. Las composiciones se formulan con una mezcladora de alta presión elaborada por Shenglong Machinery Company. El negro de carbono fluorado se carga en el isocianato a una cantidad especificada, y se usa un estator giratorio elaborado por BMT Company para dispersarlo a 3600 rpm 20 minutos *in situ* antes de cargar el tanque de almacenamiento de reactivo en una mezcladora de alta presión. Las condiciones de funcionamiento y los resultados se indican en la tabla 3.
- 15 A partir de la tabla 3, los datos muestran que las formulaciones reactivas de los ejemplos 12 y 13 demuestran ambos factores k de espuma mejorados y constantes en comparación con el ejemplo comparativo D de mezcla de espuma, sin negro de carbono fluorado, lo que produjo un factor k de espuma de 18,36 y 18,39 mW/mK. Además, el ejemplo comparativo E que comprende negro de carbono no tratado demostró escasa dispersión del negro de carbono lo que dio como resultado un factor k de espuma no constante o variable.

Tabla 2

Ejemplo						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
COMPONENTE																
Poliol-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	22,01
Poliol-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	22,01
Poliol-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	22,01
Poliol-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	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	0,37
Catalizador-2		1,10	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
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	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	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	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	21,57
Isocianato		116	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			
FBC, F/C=12/88	lado A						5							2,5	3	4
FBC, F/C=30/70	lado B							5								
FBC, F/C=60/40	lado B								5							
PROPIEDADES																
Tiempo de gelificación	S	45	46	46	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	18,03	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	37,3	37,3	38,7	37,2	36,9	37,4	37	34,5	37,6	37	36,7
Viscosidad (1s-1)	mPa-s		161000		20420	10300										
Viscosidad (10s-1)	mPa-s		27650		5280	2140										
Viscosidad (100s-1)	mPa-s		11730		3140	890										

Tabla 3

Ejemplo comparativo Ejemplo	Molde, mm	Temperatura , °C	Presión de inyección, MPa	Tiempo de cremado/tiempo de gelificación/tiempo de tacto libre, s	Factor k a 23°C, mW/Mk	Densidad, kg/m ³
D	30x20x 5	23	12	7/49/61	18,36	35,9
					18,39	34
12	30x20x 5	23	12	6/45/61	17,73	35,2
					17,71	35,9
13	30x20x 5	23	12	6/43/68	17,48	33,2
					17,79	35
E	30x20x 5	23	12	6/42/60	18,12	35,1
					17,73	34,9

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto que comprende al menos un sustrato en contacto con una espuma de polímero a base de isocianato rígido compuesta por una formulación reactiva que comprende una mezcla de:
 - (A) un lado A que comprende
 - (i) un isocianato orgánico,
 - (B) un lado B que comprende:
 - (ii) un componente de isocianato reactivo,
 - (iii) un agente de expansión, y
 - (iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente nucleante, un tensioactivo, un agente reticulante, un agente de extensión 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) desde 3 hasta 7 partes de negro de carbono que comprende
 - (v) desde el 50 hasta el 100% en peso de un negro de carbono fluorado que tiene una razón molar de flúor con respecto a carbono (F/C) de al menos 10/90, en el que partes en peso se basa en el peso del componente de lado B (B) y el componente (C) puede estar o bien completamente en el lado A (A), completamente en el lado B (B), o bien una porción en el lado A y una porción en el lado B.
2. Material compuesto según la reivindicación 1, en el 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 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. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que el componente de isocianato reactivo es un polioli poliéter que tiene una funcionalidad de desde 2 hasta 8 y un número de hidroxilo de desde 100 y 850.
4. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que el agente de expansión es un agente de expansión físico, un agente de expansión químico, o mezcla de los mismos.
5. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que el componente de negro de carbono (C) es negro de carbono fluorado al 100% (v).
6. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que el negro de carbono fluorado tiene un tamaño de partícula promedio de desde 5 nm hasta 500 nm.
7. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que dicha espuma tiene un factor k determinado según la norma ISO 12939-01 de modo que el factor k de la espuma es de al menos 0,2 mW/mK por debajo del factor k de una espuma correspondiente preparada a partir de la misma composición de formación de espuma excepto que se omite el negro de carbono fluorado.
8. Procedimiento para producir un material compuesto que comprende las etapas de:
 - (I) poner en contacto al menos un sustrato con una mezcla de una formulación reactiva de polímero a base de isocianato rígido que comprende:
 - (A) un lado A que comprende
 - (i) un isocianato orgánico,
 - (B) un lado B que comprende:
 - (ii) un componente de isocianato reactivo,
 - (iii) un agente de expansión,

y

(iv) uno o más componentes adicionales seleccionados de un catalizador, un agente nucleante, un tensioactivo, un agente reticulante, un agente de extensión 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) desde 3 hasta 7 partes de negro de carbono que comprende

10 (v) desde el 50 hasta el 100% en peso de un negro de carbono fluorado que tiene una razón molar de flúor con respecto a carbono (F/C) de al menos 10/90, en el que partes en peso se basa en el peso del componente de lado B (B), y el componente (C) puede estar o bien completamente en el lado A (A), completamente en el lado B (B), o bien una porción en el lado A y una porción en el lado B,

y

15 (II) someter la formulación reactiva resultante a condiciones suficientes para endurecer la formulación reactiva para formar una espuma de polímero a base de isocianato rígido poniendo en contacto al menos un sustrato que forma un material compuesto que comprende una espuma de polímero a base de isocianato rígido.

FIG. 1

