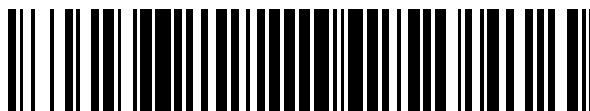


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 604**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2016 PCT/US2016/052563**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17058559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2016 E 16774596 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3356435**

54 Título: **Formulación de espumas de fenestración de un solo componente con bajo hinchamiento inicial**

30 Prioridad:
30.09.2015 US 201562234722 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.04.2020

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

72 Inventor/es:
**SELLE, BEVERLY;
SCHUTTER, DEBORAH A.;
THOMAS, MEGAN y
COSTEUX, STÉPHANE**

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

ES 2 753 604 T3

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

DESCRIPCIÓN

Formulación de espumas de fenestración de un solo componente con bajo hinchamiento inicial

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a espumas de poliuretano de un solo componente.

Introducción

10 Los selladores de espuma de poliuretano de un solo componente ("espuma de un componente" u "OCF") son formulaciones que comprenden un prepolímero de polioli e isocianato en combinación con un agente de expansión y, típicamente, un catalizador. Las OCF se caracterizan por ser una formulación única que contiene un prepolímero de poliisocianato y polioli que existe en un estado no espumado y que puede dispensarse desde un recipiente presurizado y, a medida que el agente de expansión expande la formulación, el prepolímero reacciona con la humedad en el aire para formar una espuma polimérica. Las formulaciones de OCF son distintas de las formulaciones de espuma de dos componentes. Las formulaciones de espuma de dos componentes comprenden dos reactivos separados, un "lado A" y un "lado B" que se mantienen separados hasta la aplicación de la formulación. Tras la aplicación, el lado A y el lado B se mezclan y reaccionan a medida que forman espuma para formar dicha espuma polimérica. El lado A comprende un poliisocianato y el lado B comprende un polioli. Por lo tanto, las formulaciones de OCF comprenden un prepolímero de poliisocianatos y polioles antes de la aplicación, mientras que las formulaciones de espuma de dos componentes mantienen los componentes de poliisocianato y polioli separados hasta la aplicación.

20 Las formulaciones de OCF son útiles en la construcción de edificios como selladores. Una aplicación particularmente deseable para las formulaciones de OCF es como un sellador de aire alrededor de las aberturas de fenestración, como las aberturas de ventanas y puertas. Una necesidad que satisfacer para las formulaciones de OCF como selladores de apertura de fenestración es evitar una presión de expansión excesiva cuando la formulación de OCF hace espuma para llenar los huecos alrededor de la abertura de fenestración. Las ubicaciones típicas de aplicación para formulaciones OCF son alrededor de marcos de ventanas y jambas de puertas. Si la formulación de OCF se expande con demasiada presión, la espuma puede desplazar el marco de la ventana y/o la jamba de la puerta, causando que la ventana o la puerta ya no encajen correctamente en su abertura. Varios desarrollos en las formulaciones de OCF se han centrado en modificar la presión de espuma para aplicaciones de fenestración para evitar este problema.

30 Otra necesidad que satisfacer respecto a las formulaciones de OCF para aplicaciones de sellado de apertura de fenestración es evitar la contracción inicial de la espuma entre el momento en que se aplica la espuma y el momento en que se cura. Una consecuencia de reducir la presión espumante puede ser la contracción de la espuma generada por la formulación de OCF después de la aplicación y antes del curado (es decir, en las 24 horas posteriores a la aplicación). Dicha contracción puede provocar indeseablemente que la espuma sellante se deslamine de una o más superficies a las que se aplica para crear una ruptura en el sello de aire que la espuma está destinada a crear. Para ser de gran interés práctico, la espuma selladora debería experimentar poca contracción o ninguna en un amplio intervalo de temperaturas (por ejemplo, 23 grados Celsius a 40 grados Celsius, preferiblemente de diez grados Celsius a 40 grados Celsius) y humedad relativa (30% o más, preferiblemente 20% o más y al mismo tiempo 60% o menos, preferiblemente 80% o menos y más preferiblemente 100% o menos), lo que abarca las condiciones ambientales típicas encontradas durante una aplicación de uso final.

45 Es deseable identificar una formulación de OCF que genere una presión de espuma lo suficientemente baja como para ser un sellador adecuado para las aberturas de fenestración (generalmente menos de 2,0 kilopascales de presión durante la formación de espuma) y que experimente poca o ninguna contracción (es decir, retenga al menos un 97%, preferiblemente al menos 98% de su área de superficie original) en las 24 horas posteriores a la aplicación en un amplio intervalo de temperaturas (por ejemplo, de 23 grados Celsius a 40 grados Celsius, preferiblemente de diez grados Celsius a 40 grados Celsius) y humedad relativa (30% o más, preferiblemente 20% o más y al mismo tiempo 60% o menos, preferiblemente 80% o menos y más preferiblemente 100% o menos).

Breve resumen de la invención

50 La presente invención proporciona una formulación de OCF que genera una presión espumante lo suficientemente baja como para ser un sellador adecuado para las aberturas de fenestración (generalmente menos de 2,0 kilopascales de presión durante la formación de espuma) y que experimenta poca o ninguna contracción (es decir, retiene al menos el 97%, preferiblemente al menos el 98% de su área de superficie original) dentro de las 24 horas de la aplicación en un amplio intervalo de temperaturas (de 23 grados Celsius a 40 grados Celsius, preferiblemente de diez grados Celsius a 40 grados Celsius) y humedad relativa (30% o más, preferiblemente 20% o más y, al mismo tiempo, 60% o menos, preferiblemente 80% o menos y más preferiblemente 100% o menos).

La presente invención es el resultado de descubrir un equilibrio sorprendentemente eficaz de la funcionalidad del polioliol y el peso molecular en combinación con el tamaño y la concentración del monómero extensor de cadena para lograr la expansión sin ejercer una presión excesiva mientras se evita la contracción a corto plazo de la espuma después de la aplicación y antes del curado.

- 5 En un primer aspecto, la presente invención es una formulación de espuma de un componente que comprende un prepolímero, un agente de expansión y, opcionalmente, aditivos adicionales en los que el prepolímero es un producto de reacción de reactivos prepolímeros que comprende: (a) un componente de polioliol polimérico que comprende una mezcla de dioles y trioles, teniendo el componente de polioliol polimérico una funcionalidad hidroxilo promedio en un intervalo de 2,3 a 2,85 funcionalidades hidroxilo por molécula como se determina usando ASTM D4274-11 (método D); y donde el componente de polioliol polimérico tiene un peso molecular promedio efectivo en un intervalo de 4.500 a 10.000 gramos por mol, calculado según la ecuación (2):

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n w_i M_i / \sum_{i=1}^n w_i \quad (2)$$

- 15 (b) uno o más de un tipo de molécula extensora de cadena que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y de 2 a 4 funcionalidades reactivas seleccionadas de un grupo que consiste en funcionalidades de hidroxilo y amina por molécula; (c) un poliisocianato con una funcionalidad en un intervalo de funcionalidades -NCO de 2,1 a 3,0 por molécula según lo determinado por ASTM D7252-06 (2011)e1; y (d) un catalizador; donde la formulación de espuma de un componente está libre de diisocianato de tolueno y productos de reacción de diisocianato de tolueno y en el que el componente de polioliol polimérico (a) proporciona 40-85 por ciento en moles de las funcionalidades reactivas con respecto a las funcionalidades de hidroxilo y amina totales proporcionadas por el componente de polioliol polimérico (a) y la molécula extensora de cadena (b) y en donde el poliisocianato está presente en una concentración con respecto al polioliol y la molécula extensora de la cadena, de modo que haya un promedio de 12-20 por ciento en peso de grupos funcionales -NCO sin reaccionar en función del peso total de isocianato y polioliol en la formulación, según lo determinado por ASTM D2572-97(2010).

La presente invención es ideal para su uso como sellador alrededor de las aberturas de fenestración.

25 Descripción detallada de la invención

- Los métodos de prueba se refieren al método de prueba más reciente a partir de la fecha de prioridad de este documento cuando no se indica una fecha con el número del método de prueba. Las referencias a los métodos de prueba contienen tanto una referencia a la sociedad de prueba como al número del método de prueba. Las siguientes abreviaturas e identificadores de métodos de prueba se aplican en este documento: ASTM se refiere a la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales; EN se refiere a la Norma Europea; DIN se refiere al Deutsches Institut für Normung; e ISO se refiere a la Organización Internacional de Normalización.

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

- 35 Los valores para las características de los componentes (por ejemplo, funcionalidad y peso molecular) pueden ser valores nominales, es decir, valores identificados por el fabricante o proveedor del componente. Se espera que los valores nominales correspondan a los valores obtenidos por cualquier método de prueba identificado en este documento para determinar el mismo valor.

- 40 En un aspecto, la presente invención es una formulación de espuma de un componente (OCF). Las formulaciones de espuma de un componente comprenden un prepolímero en combinación con un agente de expansión y, típicamente, un catalizador. Un OCF es una formulación única que existe en un estado sin espuma que, cuando se dispensa desde un recipiente presurizado, se expande y cura en una espuma de poliuretano. El prepolímero de la presente invención es un producto de reacción de reactivos prepolímeros que comprende o que consiste en un componente de polioliol polimérico, una molécula extensora de cadena y un poliisocianato.

- 45 El componente de polioliol polimérico es uno o más de un polioliol polimérico y se caracteriza por tener una funcionalidad hidroxilo promedio en un intervalo de 2,3 a 2,85. Medida de la funcionalidad promedio de hidroxilo para un componente de polioliol polimérico de acuerdo con ASTM D4274-11 (método D).

La funcionalidad hidroxilo promedio para un componente de polioliol polimérico que comprende los diferentes polioles para los que se conocen funcionalidades hidroxilo nominales se representan mediante la ecuación (1):

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^n f_i \frac{w_i}{M_i} / \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{M_i} \quad (1)$$

donde f_i es la funcionalidad hidroxilo del poliol i , w_i es la fracción en peso del poliol i y M_i es el peso molecular promedio en número del poliol i , determinado por cromatografía de permeación en gel.

La funcionalidad hidroxilo de los polioles en el componente poliólico polimérico puede ser cualquier valor siempre que la funcionalidad hidroxilo promedio de todo el componente poliólico polimérico esté en un intervalo de 2,3 a 2,85.

5 Deseablemente, el componente de poliol polimérico comprende o consiste en una combinación de dioles (funcionalidad hidroxilo de dos) y trioles (funcionalidad hidroxilo de tres).

El componente de poliol polimérico también tiene un peso molecular promedio efectivo en un intervalo de 4.500 a 10.000 gramos por mol. El peso molecular promedio efectivo se determina usando la ecuación (2):

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n w_i M_i / \sum_{i=1}^n w_i \quad (2)$$

10 M_i es el peso molecular promedio en número y W_i es la fracción en peso de poliol i . Determina los pesos moleculares promedio en número a los que se hace referencia en este documento usando cromatografía de permeación en gel. Es deseable que el componente de poliol polimérico contenga al menos un diol con un peso molecular promedio numérico en un intervalo de 6.000 a 12.000 gramos por mol y, preferiblemente, más del 50% en peso para los dioles, y más preferiblemente, cada diol en el componente del poliol polimérico tiene un peso molecular promedio en ese intervalo. Al mismo tiempo, o alternativamente, es deseable que el componente de poliol polimérico tenga al menos un triol con un peso molecular promedio numérico en un intervalo de 500 a 6000 gramos por mol y, preferiblemente, más del 50% en peso de los trioles e, incluso más preferiblemente, cada triol en el componente de poliol polimérico tenga un peso molecular promedio en número en ese intervalo.

20 La concentración del componente de poliol polimérico es típicamente 30% en peso o más, preferiblemente 35% en peso o más y puede ser, más preferiblemente, 40% en peso o más y, al mismo tiempo, es típicamente menor del 50% en peso, preferiblemente 45% en peso o menos, más preferiblemente, 40% en peso y, aún más preferiblemente, 35% en peso o menos con respecto al peso total de polioles, extendedores de cadena e isocianatos en la formulación de OCF. Ya sea que el componente de poliol polimérico consista solo en dioles y trioles o comprenda otros polioles, la concentración de triol es deseablemente cinco % en peso o más y puede ser 10% en peso o más, 20% en peso o más, e incluso 30% en peso o más mientras que, al mismo tiempo, es típicamente menor del 40% en peso, preferiblemente menor del 35% en peso y puede ser un 34% en peso o menos, 33% en peso o menos, 32% en peso o menos, 31% en peso o menos, 30% en peso o menos, 25% en peso o menos o incluso 20% en peso o menos en relación al % en peso del peso combinado de dioles y trioles. Si la concentración de triol es inferior al cinco % en peso, entonces la espuma resultante tiende a no alcanzar el requisito de baja contracción que se busca. Por el contrario, si la concentración de triol es del 40% en peso o más, la espuma resultante tiende a ser indeseablemente inflexible y puede producirse una presión de espuma excesiva, lo que hace que la formulación sea indeseable para las aberturas de fenestración.

30 El componente de poliol polimérico proporciona 40-85 por ciento en moles de funcionalidades reactivas relativas al número total de funcionalidades reactivas proporcionadas por el componente de poliol polimérico y la molécula extensora de cadena. Para este cálculo, "funcionalidades reactivas" se refiere a restos hidroxilo y amina.

35 Los componentes de polioles poliméricos adecuados incluyen poliéter-polioles y poliéster-polioles. Los polioles de poliéster incluyen los que pueden obtenerse a partir de medios de síntesis convencionales que usan ácidos policarboxílicos y alcoholes polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido glutárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido teraftálico. Los ejemplos de alcoholes polifuncionales adecuados que se pueden combinar con cualquiera de estos ácidos policarboxílicos incluyen etilenglicol, propanodiol incluyendo propilenglicol, butanodiol y hexanodiol.

40 Los polioles de poliéter incluyen los que se pueden obtener usando medios de síntesis convencionales haciendo reaccionar óxidos de alquileo (tales como los seleccionados de un grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno) con un iniciador que tiene dos átomos de hidrógeno activos para un diol y con un iniciador que tiene tres átomos de hidrógeno activos para un triol e iniciadores que tienen más de tres átomos de hidrógeno activos para polioles con más de tres grupos funcionales hidroxilo. Los ejemplos de iniciadores adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol; dioles cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexano diol, glicerol, trimetanoil propano, trietanolamina, sacarosa e iniciadores basados en aromáticos o mezclas de los mismos. Los polioles deseables son aquellos que se pueden obtener usando óxido de propileno o una combinación de propileno y óxido de etileno. Una vez que reaccionan, los polioles de poliéter están esencialmente libres de óxido de alquileo monomérico e iniciadores y los polioles de poliéster están esencialmente libres de ácidos policarboxílicos y alcoholes polifuncionales. "Esencialmente libre" significa que contiene menos de un % en peso, preferiblemente 0,5% en peso o menos, más preferiblemente 0,1% en peso o menos y puede ser 0,05% en peso o menos e incluso 0,01% en peso o menos o completamente libre del componente especificado basado en el peso total del componente de poliol polimérico.

- La molécula extensora de cadena puede ser un tipo único de molécula o una combinación de diferentes moléculas. Deseablemente, las moléculas extensoras de cadena se seleccionan de un grupo que consiste en oligómeros que tienen de 3 a 6 átomos de carbono y de 2 a 4 grupos funcionales seleccionados de restos hidroxilo y amina. Preferiblemente, los únicos grupos funcionales en el extensor de cadena son funcionalidades hidroxilo. En una realización, el extensor de cadena puede tener solo grupos funcionales hidroxilo y/o tener de 2 a 4 grupos hidroxilo. Más deseablemente, los extensores de cadena se seleccionan de un grupo que consiste en butanodiol, pentanodiol y glicerol. Los extensores de cadena son oligómeros de bajo peso molecular (típicamente menos de 300 gramos por mol como se determina por cromatografía de permeación en gel). Como tales, son distintos del componente de polioli polimérico de mayor peso molecular.
- Las moléculas extensoras de cadena están presentes en una concentración de 0,5 partes en peso o más y pueden estar presentes en una concentración de una parte en peso o más, dos partes en peso o más, tres partes en peso o más e incluso cuatro partes en peso o más, mientras que al mismo tiempo están típicamente presentes en una concentración de cinco partes en peso o menos y pueden estar presentes en una concentración de cuatro partes en peso o menos, tres partes en peso o menos e incluso dos partes en peso o menos, estando las partes en peso basadas en 100 partes en peso del componente de polioli polimérico.
- En una realización particularmente deseable, el componente de polioli polimérico consiste en una combinación de diol y triol, teniendo el diol un peso molecular promedio numérico en un intervalo de 6.000 a 12.000 gramos por mol, el triol un peso molecular en un intervalo de 500 a 6000 gramos por mol, donde el triol representa el cinco % en peso o más y típicamente el 45% en peso o menos del componente de polioli polimérico y en el que la molécula extensora de cadena es un extensor de cadena oligomérico con un peso molecular promedio numérico en un intervalo de 60 a 300 gramos por mol y está presente en una concentración de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de diol.
- El isocianato polimérico tiene una funcionalidad de 2,1 o más y, al mismo tiempo, 3,0 o menos. La funcionalidad se refiere al número promedio de grupos reactivos por molécula. Para el isocianato polimérico, la funcionalidad se refiere a los moles de grupos funcionales -NCO por mol de moléculas de isocianato. Cuando la funcionalidad es inferior a 2,1, el isocianato polimérico tiende a ser difícil de manejar porque a menudo es un sólido a 25°C y tiende a formar dímeros. Cuando la funcionalidad es mayor que 3,0, el costo es indeseablemente alto y la viscosidad tiende a ser indeseablemente alta. Determina la funcionalidad para un isocianato polimérico de acuerdo con ASTM D7252-06 (2011)e1.
- Los isocianatos poliméricos adecuados incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y, preferiblemente, aromáticos. Los ejemplos de isocianatos poliméricos adecuados incluyen diisocianatos de alquileo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo (tal como diisocianato de 1,12-dodecano; 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno; 1,4-diisocianato de tetrametileno; y 1,6-diisocianato de hexametileno), diisocianatos cicloalifáticos (como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno y las correspondientes mezclas de isómeros; diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrolohexilmetano y las mezclas de isómeros correspondientes) y, preferiblemente, diisocianatos y poliisocianatos aromáticos (4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianatos; polimetileno-polifenil-isocianatos; mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianatos; y polimetileno-polifenil-isocianatos (PMDI)).
- El isocianato polimérico está presente en la formulación a una concentración suficiente para proporcionar una concentración de grupos funcionales -NCO sin reaccionar en un intervalo de 10 por ciento en peso (% en peso) o más, preferiblemente 12% en peso o más y puede ser 15% en peso o más mientras que al mismo tiempo 20% en peso o menos, preferiblemente 18% en peso o menos y puede ser 16% en peso o menos en base al peso total de isocianato y polioli en la formulación. Cuando la concentración de grupos funcionales -NCO es inferior al 10% en peso, la formulación experimenta un colapso indeseablemente excesivo cuando se espuma para formar una espuma. Cuando la concentración de grupos funcionales -NCO es superior al 20% en peso, la recuperación elástica disminuye y puede tender a ser indeseablemente baja. Determina la concentración de grupos funcionales -NCO sin reaccionar de acuerdo con ASTM D2572-97 (2010).
- El catalizador es deseablemente un catalizador de amina. Los catalizadores de amina adecuados incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias, siendo particularmente deseables los catalizadores de amina terciaria. Los catalizadores de amina sirven para iniciar la reacción entre hidroxilos o hidrógenos activos y grupos funcionales de isocianato. Los ejemplos de catalizadores de amina adecuados incluyen dimetil etanol amina (DMEA), bis (N,N-dimetil-3-amino-propil)amina, N,N-dimetilciclohexil amina (CMCHA), tetraetilendiamina y mezclas de los mismos. Los catalizadores adecuados distintos de los catalizadores de amina incluyen compuestos organometálicos tales como dimercaptido de dibutilestaño y carboxilato de dibutilestaño.
- Los catalizadores particularmente deseables son compuestos de morfolina tales como 2,2'-dimorfolinodietiléter (DMDEE), N-etilmorfolina; N,N-dimetilaminoetil morfolina; y N,N'-dimorfolinietiléter.
- Los catalizadores están deseablemente presentes en la formulación de OCF a una concentración de al menos 5 miliequivalentes en peso de nitrógeno por gramo mol del grupo funcional -NCO (meqN/gmolNCO), preferiblemente 10 o más meqN/gmolNCO o más y, más preferiblemente, 15 o más meqN/gmolNCO y, al mismo tiempo, está

deseablemente presente a una concentración de 100 meqN/gmolNCO o menos, preferiblemente 75 meqN/gmolNCO o menos y lo más preferiblemente 50 meqN/gmol NCO o menos.

5 Generalmente, el prepolímero está presente a una concentración de 60% en peso o más, preferiblemente 65% en peso o más y más preferiblemente 70% en peso o más, mientras que al mismo tiempo está típicamente presente a una concentración de 90% en peso o menos, preferiblemente 85% en peso o menos y, más preferiblemente, 80% en peso o menos basado en el peso total de la formulación de espuma de un componente.

10 La formulación de OCF comprende además un agente de expansión. El agente de expansión sirve para espumar la formulación en una espuma cuando se rocía desde un recipiente presurizado. Con el fin de lograr densidades de espuma resultantes deseables, el agente de soplado está típicamente presente en una concentración de 1,5 moles o más, preferiblemente 2 moles o más y puede ser 2,5 moles o más, 3 moles o más, incluso 4 moles o más y, al mismo tiempo, es típicamente 6 moles o menos, preferiblemente 5 moles o menos, más preferiblemente 4,5 moles o menos y puede ser 4 moles o menos, 3 moles o menos, incluso 2 moles o menos basado en un kilogramo de la formulación de OCF sin agente de soplado. Deseablemente, el agente de soplado está presente a una concentración en un intervalo de 10% en peso o más, preferiblemente 12% en peso o más y puede ser 15% en peso o más, mientras que al mismo tiempo es generalmente 20% en peso o menos, preferiblemente 18% en peso % o menos y puede ser 16% en peso o menos con relación al peso total de la formulación de espuma de un componente.

20 Los agentes de expansión adecuados incluyen los seleccionados de un grupo que consiste en alcanos tales como heptano, hexano, n-pentano, iso-pentano, n-butano, iso-butano, propano, ciclohexano y ciclopentano; éteres tales como furano, dimetiléter, dietiléter, metilal y heptafluorodimetiléter; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; carboxilatos de alquilo tales como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo; y alcanos halogenados tales como cloruro de metileno, difluoromonoclorometano, difluorometano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano, 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano, cloruro de etilo, dicloroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano; hidrohalelefina y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno; así como dióxido de carbono, argón y nitrógeno.

Deseablemente, el agente de expansión comprende o consiste en isobutano, propano y dimetil éter y, más deseablemente, comprende o consiste en estos componentes a una concentración combinada de 10 a 18% en peso con respecto al peso total de la formulación de espuma de un componente.

30 La formulación de OCF puede comprender además o no una cualquiera o cualquier combinación de más de un aditivo adicional. Los ejemplos de aditivos adicionales incluyen tensioactivos (como los tensioactivos de silicona), retardantes de llama (como retardantes de llama halogenados y/o que contienen fósforo), colorantes y atenuadores infrarrojos (como negro de carbón, grafito y dióxido de titanio). Deseablemente, la formulación de OCF comprende uno o ambos de un tensioactivo de silicona y un retardante de llama.

35 La formulación de OCF de la presente invención no contiene diisocianato de tolueno y productos de reacción de diisocianato de tolueno para evitar preocupaciones sobre posibles problemas de salud asociados con el diisocianato de tolueno.

40 La formulación OCF de la presente invención es útil como formulación sellante, particularmente alrededor de aberturas de fenestración. La formulación de OCF se expande y cura en una espuma de poliuretano con una presión de espuma relativamente baja (generalmente menos de 2,0 kilopascales (kPa), preferiblemente 1,8 kPa o menos, más preferiblemente 1,5 kPa o menos, aún más preferiblemente 1,3 kPa o menos, incluso más preferiblemente 1,0 kPa o menos y puede ser 0,5 kPa o menos, mientras que al mismo tiempo generalmente es 0,01 kPa o más, y puede ser 0,05 kPa o más o 0,1 kPa o más) y al mismo tiempo experimenta poca o ninguna contracción en un amplio intervalo de temperaturas. Es decir, la formulación de OCF se expande y cura en una espuma de poliuretano que retiene al menos 97%, preferiblemente 98% o más de retención, preferiblemente 99% o más de retención, más preferiblemente al menos 100% de retención y puede ser mayor que 100% de retención - correspondiente a la expansión - del área de superficie original dentro de las 24 horas posteriores a la aplicación. Generalmente, la contracción es inferior al 140% de retención, preferiblemente 130% o menos de retención. Este rendimiento de contracción se puede lograr en un amplio intervalo de temperaturas (23 grados Celsius o más, preferiblemente diez grados Celsius o más y, al mismo tiempo, 40 grados Celsius o menos) y humedad relativa (30% o más, preferiblemente 20% o más y, al mismo tiempo, 60% o menos, preferiblemente 80% o menos y más preferiblemente 100% o menos).

Esta combinación de propiedades hace que la formulación sea particularmente deseable para sellar huecos alrededor de las aberturas de fenestración.

Ejemplos

55 Métodos de prueba

Contracción. Se caracteriza a la contracción de la espuma calculando el cambio en el área de superficie de una cuenta de espuma durante 24 horas. Antes de dispensar espuma para formar las cuentas, se almacena una lata de

la formulación a 21°C durante 24 horas. Se rocían 5-6 cuentas de aproximadamente 13 centímetros de largo y 1,9 cm de ancho sobre un sustrato de cartón negro a la temperatura y humedad designadas. Se toma una fotografía de arriba hacia abajo de las cuentas inmediatamente después de rociar cada cuenta sobre el sustrato y se toma una segunda imagen de cada cuenta 24 horas después de rociarlas sobre el sustrato. Se usa una cámara Cannon Rebel™ T3i para tomar imágenes de las cuentas (Canon Rebel es una marca registrada de Canon Kabushiki Kaisha Corporation). Hay una regla sobre el sustrato de cartulina negra y se usa para escalar las imágenes antes del análisis. Durante la pulverización y durante las siguientes 24 horas, se mantiene la temperatura y la humedad relativa alrededor de las perlas de espuma a un valor establecido. Se determina el área en píxeles de la imagen de cada cuenta en las imágenes utilizando una macro escrita para usar con el software ImageJ de los Institutos Nacionales de Salud (NIH). Se calcula la proporción del área de la cuenta a las 24 horas dividida por el área de la cuenta inmediatamente después de la pulverización. Se promedian las proporciones de 5-6 cuentas y se multiplica por 100% para obtener un porcentaje del área retenida después de 24 horas.

Se caracteriza la contracción de una muestra dada en tres condiciones diferentes para evaluar en diferentes situaciones climáticas:

Frío:	10 grados Celsius (°C) y 79-82% de humedad relativa.
Moderado:	23-24°C y 54-55% de humedad relativa
Caliente/Húmedo:	37-38°C y 48-51% de humedad relativa
Caliente/seco:	38-39°C y 33-36% de humedad relativa

Se considera aceptable un valor de contracción (porcentaje de área retenida) superior al 97%.

Máxima presión espumante. Se determina la presión máxima de espuma según el método descrito en el método 812-04 de la American Architectural Manufacturer's Association (AAMA) utilizando cuatro celdas de carga (Modelo LCCB-100, salida a 3 milivoltios por voltio a 100 libras de fuerza) y un programa de software de recolección de datos (DASYLAB 8.0) que convierte la corriente eléctrica en libras de fuerza. Las latas de formulación se acondicionan a la temperatura y humedad de prueba durante 24 horas antes de la prueba. Se realizan ocho réplicas del método para cada muestra y luego se promedian los ocho valores para lograr la presión de espuma máxima. Una presión de espuma de menos de 2,0 kilopascales (kPa) se considera aceptable, mientras que una presión de espuma de 1,5 kPa o menos es aún más deseable.

Referencias de la línea de fondo

Con fines de referencia, se determinó la presión de espuma máxima para siete formulaciones de espuma de un componente disponibles comercialmente. Ninguno de los materiales alcanza un valor de Presión de espuma máxima por debajo de 2,0 kPa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Material OCF	Presión de espumación máxima (kPa)
FOMO Handi-Foam™ para ventanas y puertas	27
Convenience Touch 'n Seal™ sin deformación para ventanas y puertas	21
Hilti CF812 para ventanas y puertas	15
Soudal SoudaFoam™ para ventanas y puertas	6,0
Espuma de poliuretano para puertas y ventanas de baja presión DAP DRAFTSTOP™ 812	4,8
OSI QuadFoam™ para ventanas y puertas	3,0
Selena TYTAN™ profesional para ventanas y puertas	2,0

Handi-Foam es una marca registrada de ICP Adhesives and Sealants, Inc. DRAFTSTOP es una marca registrada de DAP Brands Company. QuadFoam es una marca registrada de Accella Polyurethane Systems LLC. Touch n 'Seal es una marca registrada de Clayton Corporation. SoudaFoam es una marca registrada de Soudal, naamloze vennootschap Corporation. TYTAN es una marca registrada de Selena Marketing International.

Ejemplos experimentales y ejemplos comparativos

La Tabla 2 presenta el % en peso de cada componente en las formulaciones para cada Ejemplo comparativo (Ej. Comp.) y cada Ejemplo (Ej.). Las caracterizaciones de las formulaciones resultantes se encuentran en la Tabla 3. En particular, cada formulación de muestra tiene una funcionalidad de poliisocianurato de 2,7.

ES 2 753 604 T3

Se preparan las formulaciones de OCF de los ejemplos comparativos (Ej. Comp.) y ejemplos (Ej.) mezclando primero los componentes del lado B en un recipiente de plástico y luego formulándolos con el componente del lado A dentro de las siguientes 48 horas. La formulación de los componentes del lado B y del lado A juntos en un aerosol puede usarse en el siguiente método.

- 5 En un aerosol se puede pesar la cantidad designada de componentes del lado A y luego del lado B de acuerdo con las recetas que se describen a continuación. Se incluye una canica y luego se engarza la válvula a la lata usando una prensa de latas para sellar los componentes del lado A y del lado B y la canica dentro de la lata de aerosol. Se agrega agente de soplado en la lata de aerosol volumétricamente a través de una bureta de vidrio equipada con válvulas de llenado y transferencia. Se agita la lata 60 veces y luego se almacena durante 10 días antes de caracterizar la formulación para la Contracción y la Presión Máxima de Espuma.

10 El agente de expansión para cada formulación es una mezcla de 11% en peso de propano, 68% en peso de isobutano, hasta un % en peso de n-butano y 20% en peso de dimetil éter, donde el % en peso es relativo al peso total del agente de expansión.

- 15 El componente del lado A para cada formulación es PAPI™ 27 Polymeric MDI (PAPI es una marca registrada de The Dow Chemical Company). PAPI 27 es un polifenilisocianato de polimetileno que contiene diisocianatos de metileno difenilo (MDI) y que tiene un peso molecular promedio de 340 gramos por mol, una funcionalidad de 2,7, un peso equivalente de isocianato de 134,0, una viscosidad de 150-220 centiPoise a 25°C, una densidad de 1,23 gramos por mililitro a 25°C y un contenido de -NCO de 31,4% en peso.

- 20 El componente del lado B consiste en un triol, diol, extensor de cadena oligomérico, colorante, tensioactivo, catalizador y retardante de llama con la excepción de los ejemplos comparativos A, C, E, G y J que están libres de extensores de cadena.

- 25 Para cada muestra, el colorante, el tensioactivo, el catalizador y el retardante de llama son los mismos. El colorante es un colorante amarillo de limón disponible como REACTINT™ Yellow X15 (REACTINT es una marca registrada de Milliken & Company). El tensioactivo es un tensioactivo organo-siliconado disponible como tensioactivo NIAX™ Silicon L-5340 (NIAX es una marca registrada de Momentive Performance Materials, Inc.). El catalizador es 2,2'-dimorfolinodietiléter disponible como JEFFCAT™ DMDEE (JEFFCAT es una marca registrada de JP Morgan Chase Bank). El retardante de llama es fosfato de tris (2-cloroisopropilo) disponible como FYROL™ PCF (FYROL es una marca registrada de ICL-IP America Inc).

El diol, triol y extensor de cadena para cada muestra son los siguientes:

Muestra	Diol	Triol	Extendedor de cadena
Ejemplo 1	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo 2	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo 3	Diol 1	Triol 1	1,5-Pentanodiol
Ejemplo 4	Diol 1	Triol 1	Glicerol
Ejemplo 5	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo 6	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo 7	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo 8	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo 9	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo comparativo A	Diol 1	Triol 1	(Ninguno)
Ejemplo comparativo B	Diol 2	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo comparativo C	Diol 3	Triol 1 y Triol 2	(Ninguno)
Ejemplo comparativo D	Diol 3	Triol 1 y Triol 2	1,4-Butanodiol
Ejemplo comparativo E		Triol 1 y Triol 2	(Ninguno)
Ejemplo comparativo F		Triol 1 y Triol 2	1,4-Butanodiol 1
Ejemplo comparativo G	Diol 1	Triol 1	(Ninguno)
Ejemplo comparativo H	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol
Ejemplo comparativo I	Diol 1	Triol 2	1,4-butanodiol

Muestra	Diol	Triol	Extendedor de cadena
Ejemplo comparativo J	Diol 1	Triol 2	(Ninguno)
Ejemplo comparativo K	Diol 1	Triol 1	1,4-Butanodiol

Diol 1 es poliol de óxido de polipropileno con una funcionalidad nominal de 2,0 y peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 4000.

Diol 2 es poliol de óxido de polipropileno con una funcionalidad nominal de 2,0 y un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 2000.

Diol 3 es poliol de óxido de polipropileno con una funcionalidad nominal de 2,0 y un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 500.

Triol 1 es un poliéter triol propoxilado de glicerina que tiene una funcionalidad nominal de tres y un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 360.

Triol 2 es un poliéter triol propoxilado de glicerina que tiene una funcionalidad nominal de tres y un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 1800.

Una formulación deseable de OCF resulta en una presión de espuma máxima de menos de 2,0 kilopascales de acuerdo con la prueba de presión de espuma máxima descrita anteriormente y produce una espuma que retiene al menos 97%, preferiblemente al menos 98% de su área de superficie original dentro de las 24 horas de la aplicación según lo determinado por la prueba de contracción descrita anteriormente.

5 Los Ej. Comp. A, C, E, G y J revelan la necesidad del extensor de cadena para lograr la formulación OCF deseable.

Los Ej. Comp. B, C y D revelan que, cuando el peso molecular promedio del poliol es demasiado bajo, la presión de espuma máxima es indeseablemente alta.

Los Ej. Comp. F, G y H revelan que, cuando la funcionalidad hidroxilo promedio de poliol es demasiado alta, entonces la presión de espuma máxima también es indeseablemente alta.

10 Los Ej. Comp. I y J revelan que, cuando la funcionalidad promedio de hidroxilo es demasiado baja, la contracción es indeseablemente alta.

Los Ej. 1-9 revelan que cuando la formulación de OCF está dentro de las características reivindicadas actualmente, entonces resulta una formulación de OCF deseable.

ES 2 753 604 T3

Tabla 2

Muestra	Composición del componente lateral-B (% en peso del peso de la composición total lateral-B)								Composición de la formulación (% en peso del peso de la formulación)		
	% Triol	Triol	Diol	Extensor de cadena	Colorante	Tensioactivo	Catalizador	Retardante de llama	A- lado	B- lado	Agente de soplado
Ej. 1	20	14,7	58,9	1,50	0,26	4,6	2,9	17,2	43,9	43,1	13,0
Ej. 2	20	14,5	58,0	2,24	0,26	4,7	2,9	17,5	44,6	42,4	13,0
Ej. 3	20	14,8	59,4	3,09	0,25	4,4	1,6	16,5	41,8	45,2	13,0
Ej. 4	20	15,5	61,9	0,78	0,24	4,2	1,5	15,9	40,1	46,9	13,0
Ej. 5	25	19,1	57,3	0,77	0,24	4,3	2,1	16,2	40,7	45,7	13,7
Ej. 6	25	19,0	56,9	1,15	0,25	4,3	2,2	16,3	41,1	45,2	13,7
Ej. 7	30	22,2	51,9	1,13	0,26	4,7	2,4	17,5	43,8	41,9	14,3
Ej. 8	30	21,9	51,1	1,49	0,26	4,7	3,0	17,6	44,1	41,6	14,3
Ej. 9	10	7,8	70,3	0,79	0,23	4,1	1,4	15,3	38,4	48,6	13,0
Ej. Comp. A	20	16,0	63,5	0	0,22	4,0	1,4	15,0	37,2	49,8	13,0
Ej. Comp. B	20	15,5	61,8	0,78	0,24	4,3	1,5	16,0	40,4	46,6	13,0
Ej. Comp. C	86	64,8	10,5	0	0,27	4,3	2,1	18,1	45,5	41,4	13,2
Ej. Comp. D	86	63,8	10,4	0,75	0,27	4,3	2,1	18,4	46,0	40,8	13,2
Ej. Comp. E	100	79,4	0	0	0,23	4,0	1,4	15,0	39,4	47,3	13,2
Ej. Comp. F	100	77,3	0	0,78	0,24	4,3	1,5	16,0	40,2	46,6	13,2
Ej. Comp. G	50	38,7	38,7	0	0,25	4,4	1,56	16,5	41,7	45,3	13,0
Ej. Comp. H	50	37,5	37,5	1,53	0,26	4,5	1,6	17,1	43,3	43,7	13,0
Ej. Comp. I	20	15,6	62,3	1,19	0,23	4,0	1,4	15,2	37,9	49,1	13,0
Ej. Comp. J	20	15,9	63,8	0	0,22	3,9	1,4	14,8	36,5	50,5	13,0
Ej. Comp. K	35	26,5	49,2	1,55	0,25	4,4	1,6	16,5	41,9	45,1	13,0

Tabla 3

Muestra	Hinchamiento (% de área original)				Presión de espumado (kPa)	Funcionalidad de hidroxilo de poliol	Peso molecular promedio efectivo de poliol (g/mol)	Extensor de cadena	% de moles de grupos reactivos a partir del poliol	Grupos funcionales - NCO no reaccionados (% peso)
	Frío ^a	Moderado ^b	Caliente/ Húmedo ^c	Caliente/Frío ^d						
Ej. Comp. A*	100	98	93	96	0,77	2,65	6610	(Ninguno)	100	13,2
Ej. Comp. A*	99	97	93	94	0,89	0,89	6610	(Ninguno)	100	13,2
Ej. 1	115	116	115	111	0,81	2,65	6620	Butanodi ol	63	15,5
Ej. 2	110	121	114	118	0,17	2,65	6620	Butanodi ol	52	15,5
Ej. 3	93	106	107	110	0,15	2,65	6620	Pentanodi iol	49	13,8
Ej. 4	97	104	106	109	0,21	2,65	6620	Glicerol	70	13,8
Ej. 5	107	115	102	110	0,72	2,71	6270	Butanodi ol	80	14,3
Ej. 6	110	117	106	118	0,92	2,71	6270	Butanodi ol	72	14,3
Ej. 7	114	120	109	112	0,85	2,76	5920	Butanodi ol	75	15,5
Ej. 8	117	129	115	120	0,78	2,76	5920	Butanodi ol	69	15,5
Ej.9	100	106	105	100	0,33	2,45	7310	Butanodi ol	69	13,8
Ej. Comp. B	91	87	83	78	4,94	2,48	3420	Butanodi ol	81	13,8
Ej. Comp. C	125	111	114	102	26,9	2,81	2340	(Ninguno)	100	14,7
Ej. Comp. D	139	113	129	115	35,2	2,81	2340	Butanodi ol	89	14,6
Ej. Comp. E	93	85	82	82	1,15	3,00	5000	(Ninguno)	100	13,7
Ej. Comp. F	97	90	92	86	2,97	3,00	5000	Butanodi ol	81	13,7
Ej. Comp. G	117	103	113	98	15,1	2,88	4540	(Ninguno)	100	13,8
Ej. Comp. H	135	117	119	120	5,26	2,88	4540	Butanodi ol	77	13,8
Ej. Comp. I	82	86	91	99	0,02	2,25	7600	Butanodi ol	47	13,8
Ej. Comp. J	80	79	76	80	0,04	2,25	7600	(Ninguno)	100	13,8
Ej. Comp. K	108	115	113	117	2,41	2,80	5580	Butanodi ol	71	13,8

*Ej. Comp. A y Ej. Comp. A' son la misma formulación, aunque se preparan en dos momentos diferentes como formulaciones separadas.

^aFrío (10°C y 79-82% HR), ^bModerado (23-24°C y 54-55% HR), ^cCaliente/Húmedo (37-38°C y 48-51% HR), ^dCaliente/Seco (38-39°C y 36% HR).

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de espuma de un componente que comprende un prepolímero, un agente de expansión y, opcionalmente, aditivos adicionales en los que el prepolímero es un producto de reacción de reactivos prepolímeros que comprende:

- 5 a. un componente de polioliol polimérico que comprende una mezcla de dioles y trioles, teniendo el componente de polioliol polimérico una funcionalidad hidroxilo promedio en un intervalo de 2,3 a 2,85 funcionalidades hidroxilo por molécula como se determina usando ASTM D4274-11 (método D); y donde el componente de polioliol polimérico tiene un peso molecular promedio efectivo \bar{M} en un intervalo de 4.500 a 10.000 gramos por mol, calculado de acuerdo con la ecuación (2):

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2)$$

- 10 b. uno o más de un tipo de molécula extensora de cadena que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y de 2 a 4 funcionalidades reactivas seleccionadas de un grupo que consiste en funcionalidades de hidroxilo y amina por molécula;

- 15 c. un poliisocianato con una funcionalidad en un intervalo de 2,1 a 3,0 funcionalidades -NCO por molécula según lo determinado por ASTM D7252-06(2011)e1; y

d. un catalizador;

- 20 donde la formulación de espuma de un componente no contiene diisocianato de tolueno y productos de reacción de diisocianato de tolueno y en el que el componente de polioliol polimérico (a) proporciona 40-85 por ciento en moles de las funcionalidades reactivas con respecto a las funcionalidades de hidroxilo y amina totales proporcionadas por el componente de polioliol polimérico (a) y la molécula extensora de cadena (b) y en donde el poliisocianato está presente en una concentración relativa al polioliol y la molécula extensora de cadena de manera que haya un promedio de 12-20 por ciento en peso de grupos funcionales -NCO sin reaccionar, con respecto al peso total de isocianato y polioliol en la formulación según lo determinado por ASTM D2572-97(2010).

- 25 2. La formulación de espuma de un componente de la reivindicación 1, en la que el componente de polioliol polimérico es una mezcla que consiste en dioles y trioles.

3. La formulación de espuma de un componente de la reivindicación 2, en la que el diol tiene un peso molecular promedio en número en un intervalo de 6000 a 12.000 gramos por mol y el triol tiene un peso molecular promedio en número en un intervalo de 500 a 6000 gramos por mol donde el peso molecular promedio en número se determina por cromatografía de permeación en gel.

- 30 4. La formulación de espuma de un componente de la reivindicación 2, en la que los trioles están presentes a una concentración en un intervalo de cinco a menos del 35 por ciento en peso basado en el peso total de dioles y trioles.

5. La formulación de espuma de un componente de cualquier reivindicación anterior, en la que el extensor de cadena está presente a una concentración de 0,5 a cinco partes en peso por 100 partes en peso del componente de polioliol polimérico (a).

- 35 6. La formulación de espuma de un componente de cualquier reivindicación anterior, en la que todas las funcionalidades de las moléculas de extensor de cadena son hidroxilos.

7. La formulación de espuma de un componente de cualquier reivindicación anterior, en la que las moléculas de extensor de cadena se seleccionan de un grupo que consiste en butanodiol, pentanodiol y glicerol.

- 40 8. La formulación de espuma de un componente de cualquier reivindicación anterior, en la que el agente de expansión está presente en una concentración en un intervalo de 10 a 18 por ciento en peso con respecto al peso total de la formulación de espuma de un componente.

9. La formulación de espuma de un componente de cualquier reivindicación anterior, en la que el catalizador es 2,2'-dimorfolinodietiléter.

- 45 10. La formulación de espuma de un componente de cualquier reivindicación anterior, en la que la formulación de espuma de un componente comprende además un tensioactivo de silicona.

11. La formulación de espuma de un componente de cualquier reivindicación anterior, en la que la formulación de espuma de un componente comprende además un retardante de llama.