

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 257**

51 Int. Cl.:

**B29L 31/00** (2006.01)  
**B29C 44/18** (2006.01)  
**B29D 22/00** (2006.01)  
**B29K 75/00** (2006.01)  
**B29C 44/12** (2006.01)  
**B29C 44/14** (2006.01)  
**B29C 44/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2011 PCT/US2011/054116**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12044878**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2011 E 11779252 (3)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2621702**

54 Título: **Modificaciones de recipientes para minimizar los defectos durante el flujo de poliuretano reactivo**

30 Prioridad:

**30.09.2010 US 388189 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRIETO GOUBERT, MIGUEL A.;  
 BIRCH, ADRIAN J.;  
 ZALAMEA BUSTILLO, LUIS G. y  
 KRAMER, HANS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 767 257 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

Modificaciones de recipientes para minimizar los defectos durante el flujo de poliuretano reactivo

Antecedentes

1. Campo de la invención

- 5 La invención se refiere al campo de los flujos de poliuretano reactivo. Más en particular, se refiere a modificaciones en los recipientes que reducen los defectos en los poliuretanos formados por el flujo de reactivos en los recipientes.

2. Antecedentes en la técnica

10 Los poliuretanos se emplean ampliamente para llenar espacios y sirven para otros fines en las estructuras. Los ejemplos pueden incluir su uso en las paredes de aparato domésticos, en las que pueden contribuir a proporcionar aislamiento contra el calor o el frío, así como resistencia estructural: en automóviles, en los que pueden proporcionar aislamiento contra el ruido, la vibración y/o el fuego; y en cascos de barcos o embarcaciones, en los que pueden proporcionar flotabilidad. Para estas y otras aplicaciones, es común introducir los componentes de la formulación de poliuretano en el espacio, por ejemplo, por inyección del mismo, y permitir que los componentes reaccionen para formar el poliuretano final en el mismo. Este procedimiento permite que el poliuretano de forma simultánea llene y adopte la forma final deseada del espacio. A menudo también es deseable que el poliuretano sea tan uniforme como sea posible, que tenga pocos y/o pequeños huecos, de modo de no comprometer ninguna de las funciones deseadas del poliuretano (por ejemplo, resistencia estructural, flotabilidad y/o aislamiento contra el calor, el frío, el ruido, etc.). El documento US 4.256.304 describe la formación de una pelota de béisbol de poliuretano que tiene un patrón regular de depresiones hemisféricas en un molde.

15 Los documentos GB 2 143 465 A, EP 1 508 437 A2 y US 6 190 755 B1 también desvelan procedimientos de moldeo.

20 Desafortunadamente, los procedimientos mediante los que se forma el poliuretano, por ejemplo, inyección, generan o resultan en flujo, de los componentes y/o del poliuretano de formación (reacción), antes del fraguado y su posterior curado. Durante este tiempo, y de acuerdo con la viscosidad de los materiales que fluyen, la reactividad general de la formulación y el procedimiento y la tasa de introducción de los componentes, a menudo existe una tendencia a la formación de huecos. Por ejemplo, el uso de procedimientos de inyección asistida por vacío (presiones de, por ejemplo, 0,6 a 0,8 bar, 60 a 80 kPa) junto con formulaciones de poliuretano espumado altamente reactivo generalmente aumenta en gran medida esta tendencia, dado que los esfuerzos de cizallamiento ejercidos a lo largo de las paredes del recipiente en el que se introducen los componentes dan como resultado cierta desestabilización de la espuma formada. Los huecos incluyen una variedad de orificios dentro y/o en la superficie de la espuma que difieren de la estructura global deseada del poliuretano. Por lo tanto, si una formulación de poliuretano está diseñada para producir un poliuretano espumado que tiene celdas de espuma, ya sea llenas de aire o con un agente de soplado, de un intervalo de diámetro promedio particular, los huecos son cualquier celda u orificio que tiene diámetros que son significativamente más grandes que los diámetros promedio deseados. Si la formulación está diseñada para producir un poliuretano no espumado, entonces los huecos son huecos significativos que resultan en una sección transversal significativamente no uniforme.

35 En vista del hecho de que cualquier falta de uniformidad en la estructura de poliuretano corre el riesgo de una reducción indeseable del rendimiento y/o, al menos, detracción cosmética, los expertos en la técnica continúan buscando medios y procedimientos para reducir la aparición y/o el tamaño de tales huecos. Además, se reconoce que las reducciones en la aparición y/o tamaño de huecos pueden permitir las reducciones correspondientes en la cantidad o espesor de los poliuretanos usados, lo que permite menores costos sin reducción del rendimiento, o un aumento de rendimiento sin los costos correspondientes.

Sumario de la invención

45 En un aspecto, la invención proporciona un procedimiento para reducir el número o el tamaño de los huecos en un poliuretano formado *in situ* en un recipiente, que comprende formar un flujo de al menos dos componentes de formulación de poliuretano reactivo a partir de una fuente de componentes de manera que al menos una porción del flujo se pone en contacto con una superficie interna de un recipiente o de un revestimiento del mismo, la superficie interna se modifica para aumentar el área de la superficie interna del recipiente en al menos 25 por ciento en comparación con la de una superficie interna no modificada por (a) características de perfilado, cada una de dichas características de perfilado tiene una medición promedio de altura a superficie que oscila de 0,5 mm a 20 mm; o (b) características de grabado, dichas características de grabado tienen una medición de profundidad a superficie que oscila de 0,1 mm a 0,3 mm; las características de perfilado o grabado se repiten en intervalos que oscilan de 2 a 5 veces de la medición de altura a superficie o de profundidad a superficie, respectivamente en condiciones tal que se forma un poliuretano, el poliuretano tiene menos huecos o huecos más pequeños que un poliuretano formado en condiciones idénticas pero sin una superficie interna modificada, en el que el recipiente se selecciona de: una pared interior y exterior de un aparato doméstico; un estante de un aparato doméstico; un casco o divisor de compartimiento de una embarcación o barco; un divisor o modificador del compartimiento de un vehículo o motor;

una carrocería de una aeronave: una estructura interior de una aeronave; un casco; un equipo de protección personal; un equipamiento deportivo y recreativo; una carcasa eléctrica y una carcasa electrónica.

#### Descripción detallada de las realizaciones

5 La invención proporciona un medio y procedimiento conveniente y de bajo costo por el cual se puede aumentar la uniformidad de un poliuretano, particularmente cuando el poliuretano se forma haciendo fluir sus componentes reactivos contra una superficie, tal como se puede encontrar cuando el poliuretano se forma dentro de un recipiente cerrado o parcialmente cerrado. Como se usa en la presente memoria, el término "poliuretano" incluye ampliamente poliuretanos verdaderos, así como poliureas, poliuretano-ureas y poliuretanos modificados de forma variada, tal como poliuretanos modificados con carbodiimida. Los ejemplos de recipientes comprendidos por la presente memoria pueden incluir paredes y estantes interiores y exteriores de aparato domésticos; cascos de embarcaciones y barcos, divisores de compartimientos y otras estructuras marinas; divisores y modificadores de compartimientos de vehículos y motores; cuerpos y estructuras interiores de aeronaves; cascos y otros equipos de protección personal, especialmente equipos deportivos; equipamiento deportivo y recreativo, que incluyen, pero sin limitación, por ejemplo, tablas de surf y caravanas; y carcasas eléctricas y electrónicas.

15 La invención proporciona un medio y un procedimiento para reducir el tamaño y/o el número de huecos mediante la modificación efectiva de los esfuerzos de cizallamiento y/o la dinámica de flujo que se produce en o cerca de las paredes del recipiente, independientemente del procedimiento, medio o tasa de introducción de los componentes reactivos del poliuretano. Esto se puede lograr de varias maneras. La primera forma descrita en la presente memoria es modificar la superficie interna del recipiente a través de su "perfilado". Como se usa en la presente memoria, el término "perfilado" significa que la superficie interna del recipiente es tridimensional, en lugar de plana bidimensional, lo que generalmente implica la palabra "superficie". En cambio, la invención emplea una superficie interna que se ha vuelto rugosa, texturizada o conformada de tal manera de tener características topológicas, en adelante "características de perfilado", cada una de las cuales tiene una medición promedio de altura a superficie de al menos 0,5 mm, y preferiblemente oscila de 1 mm a un máximo de 20 mm. Como se usa en la presente memoria, la palabra "altura" se refiere a la ubicación de la característica de perfilado que está más alejada del punto más cercano que se encuentra directamente sobre el plano esencialmente chato, es decir, la característica que transforma el plano chato, de otro modo liso, esencialmente bidimensional en un objeto tridimensional, pero aun principalmente plano. Otra forma de decir esto es que el "perfilado" comprende cualquier característica que proporciona variación al plano de la superficie interna cuando se observa en sección transversal, desde esencialmente una línea recta vertical, horizontal o diagonal, a una que sobresale en cualquiera de varias vías pero relativamente menores hacia el espacio interior en el que se interpondrá el poliuretano, y que da como resultado la modificación del campo de velocidad debido a la separación del flujo y al carácter expansivo del polímero reactivo.

Debido a que es deseable alterar el flujo de los componentes y/o el poliuretano de formación en todo el espacio que se está llenando, es deseable que el perfilado se repita en una proporción importante de la superficie. En la mayoría de las realizaciones, es deseable que al menos 25 por ciento, preferiblemente al menos 30 por ciento, y más preferiblemente al menos 40 por ciento del área de la superficie interna total incluya el perfilado, lo que significa que cualquier característica del perfilado, por ejemplo, una protuberancia o cresta, se repita suficientemente para revestir al menos ese porcentaje del área total de la superficie interna. En realizaciones adicionales, el área superficial añadida será de al menos 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 o incluso hasta 300 por ciento mayor del área de superficie en comparación con una superficie interna del recipiente. Generalmente, el aumento en el área de superficie será menor de 290, 275, 250, 225 a menor de 200 por ciento, en comparación con un revestimiento interior liso.

Además, es deseable que tales repeticiones de las características del perfil aparezcan con una frecuencia que sea de 2 a 5 veces de la medición promedio de altura a superficie de la característica. Los expertos en la técnica comprenderán que, dependiendo del diámetro promedio de la característica del perfilado, la frecuencia implicará automáticamente una medición promedio de los intervalos entre los puntos centrales de las características del perfil.

Por ejemplo, si la característica del perfil no tiene una base sustancialmente circular, entonces la medición se puede realizar de borde a borde, por ejemplo, en el caso de una cresta, la distancia desde la base en un lado a la base en el otro lado. Esto significa, por ejemplo, que si la superficie interna del recipiente está perfilada con protuberancias que promedian 1 mm de altura, entonces estas protuberancias se repiten preferiblemente de modo que los intervalos entre los puntos centrales de las protuberancias oscilan de 2 mm a 5 mm, y que por lo tanto, el diámetro de las protuberancias mismas puede oscilar de 2 mm a 5 mm (es decir, radios de 1 mm a 2,5 mm); y si las protuberancias tienen 5 mm de alto, entonces los intervalos de pico a pico (punto central) oscilan preferiblemente de 10 mm a 25 mm, lo que permite diámetros de protuberancia de 10 mm a 25 mm (es decir, los radios pueden ser de 5 mm a 12,5 mm). En el caso de las crestas, los intervalos de pico a pico y el espesor máximo de las crestas en el plano de la superficie interna se pueden calcular de la manera correspondiente.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que no es necesario, aunque deseable en algunas realizaciones, que los espacios de intervalo, el tipo de características o la altura de las características sean uniformes. Por lo tanto, por ejemplo, en la presente memoria se puede usar un interior muy "rugoso", que tiene una variedad de tipos de características y una variedad de mediciones de altura a superficie que oscilan de 0,5 mm a 20 mm o más y ningún

patrón discernible de características o espacios de intervalo entre características. Esta realización puede ser particularmente conveniente y económica, ya que puede ayudar a evitar la necesidad de procedimientos de fabricación más costosos o inconvenientes. Por ejemplo, se puede usar un medio químico o mecánico para "hacer más rugosa" la superficie interna mediante su raspado y/o decapado, en adelante denominado "grabado", hasta el grado deseado. Debido a que el potencial para esto puede ser particularmente afectado por el espesor de la pared del recipiente, un intervalo reducido de medición de características, que oscila de 0,1 mm a 0,3 mm como la medición preferida de profundidad a superficie, puede ser lo suficientemente efectivo como para lograr el objetivo de alterar la dinámica del flujo. Los expertos en la técnica podrán discernir fácilmente los medios y procedimientos óptimos para obtener el perfil en una aplicación dada con experimentación de rutina.

En otra realización, la invención se puede llevar a cabo mediante la inclusión de un "revestimiento". En esencia, el revestimiento sirve para el mismo propósito que el perfilado de la superficie interna, es decir, está diseñado para alterar el flujo de los componentes de la formulación de poliuretano y/o formar poliuretano mediante la alteración de las fuerzas de cizallamiento y/o la dinámica de flujo general de modo que se reduce la incidencia y/o el tamaño de los huecos. El revestimiento se ubica deseablemente contra o de manera estrechamente contigua a la superficie interna del recipiente y, en ciertas realizaciones preferidas, reviste la mayor parte de la superficie interna. En realizaciones deseables reviste al menos 70 por ciento de la superficie interna: en realizaciones más deseables al menos 85 por ciento: y en las realizaciones más deseables, al menos 95 por ciento. El revestimiento puede literalmente entrar en contacto con la superficie, se puede ubicar muy cerca de la superficie, por ejemplo, dentro de una distancia de hasta 5 mm, o puede incluir porciones que entran en contacto con la superficie interna del recipiente, así como porciones que se colocan cerca pero que no entran en contacto con la superficie interna.

Este revestimiento puede incluir una variedad de configuraciones en su propia superficie interna. Como se define en la presente memoria, la superficie interna del revestimiento es la superficie orientada hacia la mayor parte del espacio siendo llenado, es decir, la cavidad en la pared del aparato doméstico, casco de barco o embarcación, etc., en la que se ubicará principalmente el poliuretano. Esto significa que la configuración incluye el perfilado, es decir, la modificación para alterar el flujo de los componentes de la formulación de poliuretano durante la introducción y reacción para formar el poliuretano final, de modo de reducir en número y/o tamaño los huecos, dentro del poliuretano o en su superficie, que es contigua al revestimiento y/o superficie interior. Dicha configuración no se debe interpretar como que incluye una malla de flujo continuo, sino que puede representar un perfil tipo malla que altera las fuerzas de cizallamiento pero que no permite que la formulación de poliuretano fluya realmente a través de este, por ejemplo, como si una malla se ubicara chata contra una superficie plana y no perforada.

Es notable que, además de alterar la dinámica de flujo de los componentes de poliuretano y/o del poliuretano en formación, el uso de la superficie interior del recipiente perfilado o el uso de un revestimiento perfilado, puede ofrecer beneficios adicionales. Uno de estos beneficios es que el poliuretano curado final se puede adherir mejor a la superficie interna del recipiente que cuando la superficie interna no está perfilada ni revestida adecuadamente como se describió anteriormente en la presente memoria. Esta característica puede contribuir a una mayor estabilidad en el poliuretano y, por lo tanto, en la estructura en la que se interpone. Por ejemplo, una mayor adhesión puede ayudar a reducir la contracción del poliuretano con el tiempo, lo que puede ayudar a mantener las dimensiones y la resistencia de la estructura en conjunto.

Las formulaciones para el poliuretano pueden incluir ciertos componentes de poliuretano típicos, y opcionalmente incluir numerosos aditivos u otros modificadores. El primero es un componente de poliisocianato. Esto se denomina en los Estados Unidos "componente A" (en Europa, "componente B"). La selección del componente A se puede realizar a partir de una amplia variedad de poliisocianatos, que incluyen, pero sin limitación, los que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se pueden emplear poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, prepolímeros a base de isocianatos, y sus mezclas. Estos también pueden incluir isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, y en particular aromáticos, especialmente isocianatos aromáticos multifuncionales. También son particularmente preferentes los poliisocianatos de polifenil polimetilileno (PMDI).

Otros poliisocianatos que pueden ser útiles en la presente invención incluyen 2,4- y 2,6-toluendiisocianato y las correspondientes mezclas isoméricas; 4,4'- 2,4'- y 2,2'-difenil-metanodiisocianato y las correspondientes mezclas isoméricas; mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenil-metandiisocianatos y poliisocianatos de polifenil polimetilileno (PMDI); y mezclas de PMDI y diisocianatos de tolueno. Para preparar las capas de poliuretano de la presente invención también son útiles los compuestos de isocianato alifáticos y cicloalifáticos tales como 1,6-hexametilendiisocianato; 1-isocianato-3,5,5-trimetil-1,3-isocianatometil-ciclohexano; 2,4- y 2,6-hexahidro-toluen-diisocianato, así como las correspondientes mezclas isoméricas; 4,4'-, 2,2'- y 2,4-diciclohexilmetanodiisocianato, así como las correspondientes mezclas isoméricas. También es útil el diisocianato de 1,3-tetrametileno xileno. En ciertas realizaciones, sin embargo, los MD monoméricos y sus mezclas pueden no ser preferidas.

Asimismo, se usan ventajosamente para el componente A los denominados isocianatos multifuncionales modificados, es decir, productos que se obtienen por reacciones químicas de los diisocianatos y/o poliisocianatos anteriores. Los ejemplos son poliisocianatos que contienen ésteres, ureas, biurets, alofanatos y, preferiblemente, carbodiimidas y/o uretonomina, y diisocianatos o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. También se pueden usar poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretonomina y/o anillos de isocianurato, con contenidos de grupos isocianato (NCO) de 15 a 50 por ciento en peso, más preferiblemente de

20 a 45 por ciento en peso. Estos incluyen, por ejemplo, poliisocianatos a base de diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano y sus correspondientes mezclas isoméricas; diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno y las correspondientes mezclas isoméricas; mezclas de diisocianatos de difenilmetano y PMDI; y mezclas de diisocianatos de tolueno y PMDI y/o diisocianatos de difenilmetano.

5 Los prepolímeros adecuados para usar como componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención incluyen los que tienen un contenido de NCO de 2 a 45 por ciento en peso, más preferiblemente de 4 a 40 por ciento en peso. Estos prepolímeros se preparan por la reacción de los di- y/o poli-isocianatos con materiales que incluyen dioles y trioles de peso molecular inferior, pero también se pueden preparar con compuestos de hidrógeno activo multivalentes, tal como di- y tri-aminas y di- y tri-tioles. Los ejemplos individuales incluyen poliisocianatos aromáticos que contienen grupos uretano, preferiblemente que tienen un contenido de NCO de 5 a 48 por ciento en peso, más preferiblemente 20 a 45 por ciento en peso, obtenidos por la reacción de diisocianatos y/o poliisocianatos con, por ejemplo, dioles, trioles, oxialquilenglicoles, dioialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles de peso molecular inferior, que tienen pesos moleculares de hasta 3000. Estos polioles se pueden emplear individualmente o en mezclas de di- y/o poli-oxialquilenglicoles. Por ejemplo, se pueden usar dietilenglicoles, dipropilenglicoles, polioxietilenglicoles, etilenglicoles, propilenglicoles, butilenglicoles, polioxipropilenglicoles y polioxipropilenglicoles. Asimismo, se pueden usar poliéster polioles, así como también alquil-dioles, tal como butanodiol. Otros dioles útiles pueden incluir bishidroxietil- y bishidroxipropil-bisfenol A, ciclohexano dimetanol y bishidroxietil hidroquinona.

20 Los componentes de poliisocianato útiles en las formulaciones de prepolímero útiles son: (i) poliisocianatos que tienen un contenido de NCO de 2 a 40% en peso que contienen grupos carbodiimida y/o grupos uretano, a partir de 4,4'-difenilmetano-diisocianato o una mezcla de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianatos; (ii) prepolímeros que contienen grupos NCO, que tienen un contenido de NCO de 2 a 35 por ciento en peso basado en el peso del prepolímero preparado por la reacción de polioles que tienen una funcionalidad preferiblemente de 1,75 a 4 y un peso molecular de 200 a 15.000, con diisocianato de 4,4'-difenilmetano o con una mezcla de diisocianatos de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano; mezclas de (i) y (ii); y (iii) 2,4' y 2,6-toluen-diisocianato y las correspondientes mezclas isoméricas.

30 El PMDI en cualquiera de sus formas es el poliisocianato más preferido para usar en la presente invención. Cuando se usa, preferiblemente tiene un peso equivalente entre 125 y 300, más preferiblemente de 130 a 175, y una funcionalidad promedio mayor de aproximadamente 1,5. Una funcionalidad promedio más preferente es 1,75 a 3,5. La viscosidad del componente de poliisocianato es preferiblemente de 25 a 5000 centipoise (cP) (0,025 a aproximadamente 5 pascal·segundo, Pa·s), pero se prefieren valores de 50 a 1500 cP, a 25 grados Celsius (°C) (0,05 a 1,5 Pa·s) de acuerdo con la norma D455 de American Society for Testing and Materials (ASTM) para facilitar el procesamiento. Se prefieren viscosidades similares cuando se seleccionan componentes de poliisocianato alternativos. En realizaciones particulares, pero no limitantes, el componente de poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en MDI, PMDI, un prepolímero de MDI, un prepolímero de PMDI, un MDI modificado y sus mezclas.

40 El componente B (en los EE.UU.; denominado componente A en Europa) de la formulación formadora de espuma es un poliol o sistema de poliol que puede comprender polioles que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos en un grupo hidroxilo. Dichos polioles pueden ser poliéter polioles o poliéster polioles, pueden ser aromáticos, alifáticos o una combinación de los mismos y se pueden preparar usando cualquier iniciador adecuado, tal como una amina. El poliol o los polioles seleccionados generalmente tienen una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6, y un índice de hidroxilo promedio preferiblemente de aproximadamente 18 a aproximadamente 2000, más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 1810. El poliol o polioles pueden tener una viscosidad a 25 °C de al menos aproximadamente 500 cP (0,5 Pa·s). En algunas realizaciones, puede ser preferente una viscosidad más alta, de al menos aproximadamente 2000 cP (2 Pa·s). Un límite de viscosidad superior puede estar dictado por la practicidad y las limitaciones del equipo de pulverización y/o formación de espuma de pulverización, pero para la mayoría de los propósitos, la viscosidad del poliol o sistema de poliol menor que aproximadamente 20000 cP (20 Pa·s), y más típicamente menor de aproximadamente 15000 cP (15 Pa·s), es generalmente adecuada.

50 Los ejemplos no limitativos de los polioles que pueden ser útiles son polioles de polioéter-polioles, poliéster-amidas y poliacetales que contienen hidroxilo y policarbonatos alifáticos que contienen hidroxilo. Otras selecciones pueden incluir mezclas de al menos dos de los compuestos de polihidroxilo mencionados anteriormente, que alternativamente también incluyen compuestos de polihidroxilo que tienen un índice de hidroxilo menor que 100. Algunos ejemplos no limitativos pueden incluir polioles a base de copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), poliisocianato - copolímeros de poliadición de poliisocianat (PIPA), copolímeros de poli(hidroxil-etil-metacrilato-co-dimetilaminoetil metacrilato) (PHD) y similares.

60 Los poliéster-polioles adecuados se pueden preparar a partir de, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido

decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftaleno-dicarboxílicos isoméricos. Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar individualmente o mezclados entre sí. Los ácidos dicarboxílicos libres también se pueden reemplazar por los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, por ejemplo, ésteres dicarboxílicos de alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos dicarboxílicos. Se da preferencia a las mezclas de ácido dicarboxílico que comprenden ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico en relaciones de, por ejemplo, de 20 a 35: 35 a 50: 20 a 32 partes en peso, respectivamente, y mezclas de ácido ftálico y/o anhídrido ftálico y ácido adípico; mezclas de ácido ftálico o anhídrido ftálico, ácido isoftálico y ácido adípico o ácido dicarboxílico; mezclas de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico; mezclas de ácido tereftálico y ácido adípico o ácido dicarboxílico; y mezclas de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico. Los ejemplos de alcoholes dihidrónicos y polihídricos, en particular dioles, incluyen etanodiol, dietilenglicol, 1,2 y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol y trimetilolpropano. Se puede dar preferencia al etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y mezclas de al menos dos de dichos dioles, y en particular, mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además, también se puede emplear los poliéster-polioles obtenidos de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona, o de ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxycaproico o ácido hidrobenczoico.

Los poliéster-polioles se pueden preparar por policondensación de los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo, alifáticos y preferiblemente aromáticos y mezclas de ácidos policarboxílicos aromáticos y alifáticos y/o derivados de los mismos, y alcoholes polihídricos. Esto se puede lograr sin un catalizador o, preferiblemente, con un catalizador de esterificación. Una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio o argón puede facilitar la preparación, que se lleva a cabo efectivamente en una fase de fusión a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C, preferiblemente de 180 °C a 220 °C, y a presión atmosférica o bajo presión reducida, hasta que se alcanza el índice de acidez deseado, que es ventajosamente menor que 10, preferiblemente menor de 2. En una realización preferida, la mezcla de esterificación se policondensa a las temperaturas mencionadas anteriormente a presión atmosférica y posteriormente a una presión menor que 50 kPa, preferiblemente de 5 a 15 kPa, hasta que haya alcanzado un índice de acidez de 80 a 30, preferiblemente de 40 a 30. Los ejemplos de catalizadores de esterificación adecuados son hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación también se puede llevar a cabo en la fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de separación, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la eliminación del agua de condensación por destilación azeotrópica.

Los poliéster-polioles se preparan ventajosamente por policondensación de los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados con alcoholes polihídricos en una relación molar de 1: 1 a 1: 1,8, preferiblemente de 1: 1,05 a 1: 1,2. Los poliéster-polioles tienen preferiblemente una funcionalidad de 2 a 5 y un índice de hidroxilo de 20 a 600, y en particular de 25 a 550.

Cuando se seleccionan poliéster-polioles, estos se pueden preparar mediante procedimientos conocidos. Por ejemplo, se puede emplear la polimerización aniónica, usando hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o alcóxidos de metales alcalinos, tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio, etóxido de potasio o isopropóxido de potasio como catalizador y con la adición de al menos una molécula iniciadora que contiene 2 a 8, preferiblemente 3 a 8, átomos de hidrógeno reactivos en forma unida. Alternativamente, se pueden preparar mediante polimerización catiónica usando ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro, entre otros o tierra de blanqueo como catalizadores, a partir de uno o más óxidos de alquileno que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileno.

Los ejemplos no limitativos de óxidos de alquileno adecuados son tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2 y 2,3-butileno, óxido de estireno y, preferiblemente, óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileno se pueden usar individualmente, alternativamente uno tras otro, o como mezclas. Los ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico y una variedad de aminas, que incluyen pero sin limitación, diaminas alifáticas y aromáticas, no sustituidas o N-mono-, N,N- y N,N'-dialquil-sustituidas que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como etilendiamina no sustituida o mono- o dialquil-sustituida, dietilentriamina, trietilen-tetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- y 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, anilina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-tolilendiamina, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano.

Otras moléculas iniciadoras adecuadas son alcanolaminas, por ejemplo, etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina; dialcanolaminas, por ejemplo, dietanolamina, N-metil y N-etildietanolamina y trialcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina y amoniaco; y alcoholes polihídricos, en particular alcoholes dihidrónicos y/o trihidrónicos, tal como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa. Fenoles polihídricos, por ejemplo, 4,4'-dihidroxidifenilmetano y 4,4'-dihidroxidi-2,2-difenilpropano, resoles, por ejemplo, productos oligoméricos de la condensación de fenol y formaldehído, y condensados Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, y melamina.

En algunas realizaciones no limitativas, es ventajoso que los polioles sean poliéster-polioles que tienen una funcionalidad de 2 a 8 y un índice de hidroxilo de 100 a 850, preparado por poliadición aniónica de al menos un

óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno u óxido de 1,2-propileno u óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, sobre, como molécula iniciadora, al menos un compuesto aromático que contiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos y también al menos un grupo hidroxilo, amino y/o carboxilo. Los ejemplos de tales moléculas iniciadoras son los ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido trimésico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico; mezclas de al menos dos de los ácidos policarboxílicos; y ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido salicílico, ácido p y m-hidroxibenzoico y ácido gálico. Se pueden usar ácidos aminocarboxílicos, por ejemplo, ácido antranílico, ácido m- y p-aminobenzoico, así como polifenoles, por ejemplo, resorcinol, y preferiblemente dihidroxidifenilmetanos y dihidroxi-2,2-difenilpropanos. Otras posibilidades incluyen condensados Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, preferiblemente dietanolamina. También se prefieren las poliaminas aromáticas, por ejemplo, 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilendiamina y, en particular, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-tolilendiamina, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano, polifenil-polimetileno-poliaminas, mezclas de diamino-difenilmetanos y polifenil-polimetileno-poliaminas, que se forman, por ejemplo, por condensación de anilina con formaldehído. y mezclas de al menos dos de dichas poliaminas.

Se conoce la preparación de poliéter-poliololes usando al menos moléculas iniciadoras aromáticas difuncionales de este tipo y se describe, por ejemplo, en los documentos DD-A-290 201; DD-A-290 202; DE-A-34 12 082; DE-A-4 232 970; y GB-A-2.187.449. Los poliéter-poliololes preferiblemente tienen una funcionalidad de 3 a 8, en particular de 3 a 7 e índice de hidroxilo de 120 a 770, en particular de 200 a 650.

Otros poliéter-poliololes adecuados son dispersiones de melamina/poliéter-poliol como se describe en, por ejemplo, el documento EP-A-23 987 (Patente de los Estados Unidos Núm. 4.293.657); dispersiones de polímero/poliéter-poliol preparadas a partir de poliepóxidos y agentes de curado de resina epoxídica en presencia de poliéter-poliololes, como se describe, por ejemplo, en el documento DE 29 43 689 (Patente de los Estados Unidos Núm. 4.305.861); dispersiones de poliésteres aromáticos en compuestos de polihidroxilo, como se describe en, por ejemplo, el documento EP-A-62 204 (Patente de los Estados Unidos Núm. 4.435.537) y el documento DE-A 33 00 474; dispersiones de cargas orgánicas y/o inorgánicas en compuestos de polihidroxilo, como se describe en, por ejemplo, el documento EP-A-11 751 (Patente de los Estados Unidos Núm. 4.243.755); dispersiones de poliurea/poliéter-poliol, como se describe en, por ejemplo, el documento DE-A-31 25 402; dispersiones de tris(hidroxialquil)isocianurato/poliéter-poliol, como se describe en, por ejemplo, el documento EP-A-136 571 (Patente de los Estados Unidos Núm. 4.514.426); y suspensiones de cristales, como se describe en, por ejemplo, el documento DE-A-33 42 176 y el documento DE-A-33 42 177 (Patente de los Estados Unidos Núm. 4.560.708). Se incluyen otros tipos de dispersiones que pueden ser útiles en la presente invención incluyen aquellas en las que los agentes nucleantes, tal como perfluoroalcanos e hidrofuroéteres líquidos, y sólidos inorgánicos, tales como arcillas no modificadas, parcialmente modificadas y modificadas, que incluyen, por ejemplo, silicatos y aluminatos esféricos, laponitas planas, montmorillonitas y vermiculitas, y partículas que comprenden superficies de borde, tales como sepiolitas y caolinita-sílices. Los pigmentos y compatibilizadores orgánicos e inorgánicos, tales como titanatos y siliconatos, también se pueden incluir en dispersiones de poliol útiles.

Como los poliéster-poliololes, los poliéter-poliololes se pueden usar individualmente o en forma de mezclas. Además, se pueden mezclar con los poliéter-poliololes o poliéster-poliololes de injerto y las poliéster-amidas que contienen hidroxilo, poliacetales, policarbonatos y/o poliololes fenólicos que contienen hidroxilo. Los ejemplos de poliacetales que contienen hidroxilo adecuados son los compuestos que se pueden preparar a partir de glicoles, tal como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-etoxidifenildimetilmetano, hexanodiol y formaldehído. Los poliacetales adecuados también se pueden preparar mediante la polimerización de acetales cíclicos.

Los policarbonatos adecuados que contienen hidroxilo son los de tipo convencional, que se pueden preparar, por ejemplo, mediante la reacción de dioles, tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, con diaril carbonatos, por ejemplo, difenil carbonato o fosgeno.

Las poliéster-amidas incluyen, por ejemplo, los condensados predominantemente lineales obtenidos a partir de ácidos carboxílicos polibásicos, saturados y/o insaturados o anhídridos de los mismos y aminoalcoholes polihídricos, saturados y/o insaturados, o mezclas de alcoholes polihídricos y aminoalcoholes y/o poliaminas.

Los compuestos adecuados que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos son, además, poliololes fenólicos y fenólicos halogenados, por ejemplo, resol-poliololes que contienen grupos bencil éter. Se pueden preparar resol-poliololes de este tipo, por ejemplo, a partir de fenol formaldehído, convenientemente paraformaldehído y alcoholes alifáticos polihídricos. Tales compuestos se describen en, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 116 308 y EP-A-0 116 310.

En ciertas realizaciones preferidas, los poliololes pueden incluir una mezcla de poliéter-poliololes que contiene al menos un poliéter-poliol basado en una molécula iniciadora aromática y polifuncional y al menos un poliéter-poliol basado en una molécula iniciadora no aromática, preferiblemente un alcohol trihídrico a octahídrico.

La formulación de la invención también puede incluir al menos un agente de soplado físico o químico, que está destinado a espumar la capa de espuma de poliuretano flexible y, en algunas realizaciones, la capa pesada de poliuretano. Esto generalmente se considera parte del componente B, aunque no se incorpora necesariamente al mismo antes del contacto entre el componente A y el componente B. Se puede usar agua como agente de soplado,

generalmente en una cantidad que no exceda aproximadamente 10 por ciento sobre la base del peso del polioli o sistema de polioli descrito anteriormente. La limitación de la cantidad de agua puede servir para reducir la exotermia total de la reacción de formación de espuma, al mismo tiempo que mejora las propiedades mecánicas de la espuma y su estabilidad dimensional a bajas temperaturas.

5 Entre las posibles selecciones para un agente de soplado están los cicloalcanos, que incluyen, en particular, ciclopentano, ciclohexano y mezclas de los mismos; otros cicloalcanos que tienen un máximo de 4 átomos de carbono: dialquil éteres, cicloalquilen éteres y fluoroalcanos; y mezclas de los mismos. Los ejemplos específicos de alcanos incluyen, entre otros, propano, n-butano, isobutano, isopentano y mezclas de pentano de grado técnico; cicloalcanos, por ejemplo, ciclobutano; dialquil éteres, por ejemplo, dimetil éter, metil etil éter, metil butil éter y dietil  
10 éter; cicloalquilen éteres, por ejemplo, furano; y fluoroalcanos, que se considera que se descomponen en la troposfera y, por lo tanto, actualmente se supone que no dañan la capa de ozono. Los fluoroalcanos incluyen, pero sin limitación, trifluorometano, difluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano y hepta-fluoropropano. También son útiles los agentes de soplado químicos tales como carbamatos y aductos de carbamato, tales como los descritos en, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos Núm. 5.789.451 y 5.859.285.

15 Los agentes de soplado, como se indicó anteriormente, se pueden usar solos o, preferiblemente, en combinación con agua. Se ha demostrado que las siguientes combinaciones son muy exitosas y, por lo tanto, preferidas: agua y ciclopentano o ciclohexano; mezclas de ciclohexano y al menos un compuesto del grupo que consiste en n-butano, isobutano, n- e isopentano, mezclas de pentano de grado técnico, ciclobutano, metil butil éter, dietil éter, furano, trifluorometano, difluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano y/o hepta-fluoropropano; aductos  
20 de agua y carbamato; y aductos de carbamato con uno o más fluoroalcanos y/o dialquil éteres. En realizaciones particularmente preferidas, se encuentra que la inclusión de al menos un compuesto de bajo punto de ebullición en el mismo, preferiblemente que tiene un punto de ebullición por debajo de aproximadamente 40 °C, que es homogéneamente miscible con ciclopentano o ciclohexano, en el que se está utilizando uno o estos o una mezcla de los mismos, puede mejorar las propiedades de una espuma y/o su procesabilidad. En realizaciones particulares, el agente de soplado, o mezcla de agentes de soplado, deseablemente tiene un punto de ebullición que está por  
25 debajo de aproximadamente 50 °C, y preferiblemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 30 °C. Dichos agentes de soplado también se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 421 269 (Patente de los Estados Unidos Núm. 5.096.933).

Las formulaciones de poliuretano que amortiguan el sonido y la vibración pueden incluir opcionalmente aditivos o  
30 modificadores adicionales tal como aquellos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden incluir tensioactivos, catalizadores y/o retardantes de llama. Los ejemplos de los mismos son los catalizadores de aminas, que incluyen cualquier compuesto orgánico que contiene al menos un átomo de nitrógeno terciario y que sea capaz de catalizar la reacción de hidroxilo/isocianato entre el componente A y el componente B. Las clases típicas de aminas incluyen el N-alquilmorfolinas, N-alquil-alcanolaminas, N,N-dialquilociclohexilaminas, y alquilaminas en los que los grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, butilo o sus formas isoméricas, y aminas heterocíclicas. Las aminas  
35 típicas, pero sin limitación son trietilendiamina, tetrametiletildiamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, triamilamina, piridina, quinolina, dimetilpiperazina, piperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-etilmorfolina, 2-metilpropanediamina, metiltrietilendiamina, 2,4,6-tri-dimetilaminometil)fenol, N,N',N'-tris(dimetilamino-propil)-sym-hexahidrotiazina, y sus mezclas. Un grupo preferido de aminas terciarias comprende bis(2-dimetil-aminoetil)éter, dimetilciclohexilamina, N,N-dimetiletanolamina, trietilendiamina,  
40 trietilamina, 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol, N,N',N-etil-morfolina, y sus mezclas.

También se pueden usar uno o más catalizadores no de amina en la presente invención. Dichos catalizadores  
45 típicos son compuestos organometálicos de bismuto, plomo, estaño titanio, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cesio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso, circonio y sus combinaciones. Entre los ejemplos ilustrativos se incluyen nitrato de bismuto, 2-etilhexoato de plomo, benzoato de plomo, naftenato de plomo, cloruro férrico, tricloruro de antimonio y glicolato de antimonio. Un catalizador de organoestaño preferido se puede seleccionar de las sales estannosas de ácidos carboxílicos, tales como acetato estannoso, octoato estannoso, 2-etilhexoato estannoso, 1-metilimidazol y laurato estannoso, así como las sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos, tal como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de  
50 dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, combinaciones de los mismos y similares.

Se pueden usar uno o más catalizadores de trimerización con la presente invención. El catalizador de trimerización  
55 empleado puede ser cualquiera de los conocidos por los expertos en la técnica que catalicen la trimerización de un compuesto de isocianato orgánico para formar el resto de isocianurato. Para catalizadores de trimerización de isocianato típicos, véase The Journal of Cellular Plastics, November-/December 1975, page 329; y las Patentes de los Estados Unidos Núm. 3.745.133, 3.896.052, 3.899.443, 3.903.018, 3.954.684 y 4.101.465. Los catalizadores de trimerización típicos incluyen sales de glicina, catalizadores de trimerización de aminas terciaria, sales de ácidos carboxílicos con metal alcalino y mezclas de los diversos tipos de catalizadores. Las especies preferidas dentro de las clases son N-2-hidroxi-5-nonilfenil-metil-N-metilglicinato de sodio, N,N-dimetilciclohexil-amina, y sus mezclas. También se incluyen en los componentes de catalizadores preferidos los epóxidos.

60 Otros aditivos que pueden ser particularmente útiles con la presente invención son uno o más retardantes de llama bromados o no bromados. Estos retardantes de llama pueden servir para inhibir la ignición de materiales orgánicos

combustibles, y también pueden dificultar la propagación del fuego, es decir, el tiempo para la descarga, de este modo se proporciona un tiempo extra valioso en las primeras etapas de un incendio, durante el cual es posible escapar. En algunas realizaciones no limitativas, se puede seleccionar un poliol bromado que tiene una viscosidad relativamente alta, que oscila de aproximadamente 20000cP (20 Pa·s) a aproximadamente 200000 cP (200 Pa·s), y en otras realizaciones, de aproximadamente 100000 cP (100 Pa·s) a aproximadamente 180000 cP (180 Pa·s). Se puede seleccionar un retardante de llama adecuado del grupo que consiste en decabromodifenil éter (decaBDE) y otros difenil éteres polibromados (PBDE), que incluyen, por ejemplo, pentabromodifenil éter (pentaBDE), octabromodifenil éter (octaBDE), tetrabromobisfenol A (TBBPA o TBBP-A), hexabromociclododecano (HBCD) y combinaciones de los mismos. También se incluyen los organofosforados bromados, tal como tris(2,3-dibromopropil)fosfato (TRIS), bis(2,3-dibromopropil)fosfato, combinaciones de los mismos y similares. Los retardantes de llama no bromados incluyen, por ejemplo, tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato, tris(1,3-dicloropropil)fosfato, fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de alúmina, cloruro de polivinilo y sus mezclas.

También se pueden incorporar en las formulaciones agentes dispersantes, estabilizadores de celdas y tensioactivos. Se pueden añadir tensioactivos, que incluyen tensioactivos orgánicos y tensioactivos a base de silicona como estabilizadores de celdas. Algunos materiales representativos se comercializan con las denominaciones SF-1109, L-520, L-521 y DC-193, que son generalmente copolímeros en bloque de polisiloxano-polioxialquileño, tal como los desvelados, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Núm. 2.834.748, 2.917.480 y 2.846.458. También se incluyen tensioactivos orgánicos que contienen copolímeros en bloque de polioxietileno-polioxibutileno, tal como los descritos por ejemplo en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.600.019. También se pueden incluir otros aditivos tal como negro de carbono y colorantes en las formulaciones de poliuretano. Finalmente, también se pueden emplear depuradores de agua o humedad, tal como los basados en o que comprenden carbodiimidas, oxazolidinas (tipos de cetonas y aldehídos), alcoxisilanos, ciertos isocianatos tal como isocianato de tosilo y sulfato de calcio, así como ciertas zeolitas y otros tamices moleculares en general, en una forma tal como una dispersión en un aceite tal como aceite de ricino (por ejemplo, pasta BAYLITH™L, disponible de Bayer Corporation), y similares. En ciertas realizaciones, estos depuradores pueden ser útiles para asegurar una densidad deseada, o lograr la densidad completa, en la capa pesada de poliuretano en particular.

Las espumas de poliuretano formadas por el presente procedimiento ofrecen en muchas realizaciones la ventaja de huecos que son al menos un 10 por ciento menos en número, al menos un 10 por ciento más pequeños en diámetro promedio, o una combinación de los mismos, en comparación con los poliuretanos formados en condiciones idénticas pero sin la superficie interna modificada o la superficie interna del revestimiento como se describió anteriormente en la presente memoria. En algunas realizaciones, se pueden lograr mejoras significativamente mayores.

Cabe señalar que en una realización particular, el procedimiento mejorado se puede usar junto con procedimientos de inyección asistida por vacío (VAI), tal como para fabricar electrodomésticos, que incluyen, pero sin limitación, refrigeradores, congeladores y similares. Este procedimiento se caracteriza porque la mezcla de reacción se inyecta en una cavidad de molde cerrada que está a una presión reducida. La presión del molde se reduce típicamente de 300 milibar (mbar) a 950 mbar (30 kPa a 95 kPa), preferiblemente de 400 mbar a 900 mbar (40 kPa a 90 kPa) e incluso más preferiblemente de 500 mbar a 850 mbar (50 kPa a 85 kPa), antes o inmediatamente después de cargar la composición formadora de espuma en el molde. Además, el factor de empaquetamiento (relación de la densidad de la espuma moldeada dividida por su densidad de elevación libre) puede oscilar típicamente de 1,03 a 1,9. Se puede encontrar información general sobre VAI en, por ejemplo, los documentos WO 2007/058793 y WO 2010/044361.

## EJEMPLOS

Componentes usados en los Ejemplos y Ejemplos comparativos:

Isocianato:

Voratec SD 100: Un MDI polimérico con un contenido de NCO de aproximadamente 31%, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company.

Formulación de poliol:

DSD 426.01: Un poliol formulado con un índice de hidroxilo de 389 mg de KOH/g, una viscosidad a 25 °C de 6500 mPa·s y un contenido de agua de 2,4%, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company.

DSV 1103.01: Un poliol formulado con un índice de hidroxilo de 410 mg de KOH/g, una viscosidad a 25 °C de 13000 mPa·s y un contenido de agua de 1,4% disponible comercialmente de The Dow Chemical Company.

Ciclopentano: ciclopentano 95% disponible de Halterman.

Propiedades determinadas:

- 5 Densidad de elevación libre: la densidad medida a partir de un bloque de 100x100x100 mm obtenido del centro de una espuma de elevación libre (a presión de aire ambiente) producida a partir de un peso total de formulación del sistema de 200 gramos (g) o más. La FRD se informa en (kilogramos por metro cúbico, kg/m<sup>3</sup>) y se mide de acuerdo con ASTM 1622-88.
- Reactividad de espuma: La reactividad de la espuma se determina en espumas de elevación libre, usando un molde de 20x20x20 cm, con un peso por inyección de 200 gramos. De estas espumas obtenidas a presión ambiente, se determinan el tiempo de crema, el tiempo de gel y el tiempo libre de adherencia.
- 10 Tiempo de crema: El lapso de tiempo en segundos desde el comienzo del procedimiento de mezcla hasta que se produce un cambio visual de los reactivos (turbidez y/o cambio de color).
- Tiempo de gel: El lapso de tiempo en segundos desde el comienzo del procedimiento de mezcla hasta que se puede extraer una cuerda de la espuma de elevación usando una sonda similar a un depresor de lengua.
- Tiempo libre de adherencia: el lapso de tiempo en segundos desde el comienzo del procedimiento de mezcla hasta que la superficie superior de la espuma ya no está pegajosa.
- 15 Tiempo de llenado: el tiempo en segundos desde el comienzo del procedimiento de mezcla hasta que la espuma alcanza el borde superior del molde, cuando está completamente lleno.
- Viscosidad: viscosidad de formulación de polioliol, sin el agente de soplado, medido de acuerdo con ASTM D445 en mPa·s o cP a 25 °C.
- 20 Peso de llenado mínimo: MFW es la cantidad mínima de espuma necesaria para llenar la unidad de la carcasa de aislamiento en gramos (g).
- Densidad de llenado mínima: la densidad determinada a partir del peso mínimo necesario para llenar completamente el molde y el volumen de este molde. La MFD se informa en kg/m<sup>3</sup>. La densidad de llenado mínima es una indicación de la capacidad de llenar el molde o la cavidad.
- 25 Densidad de moldeado: el peso inyectado real medido de la espuma dividido por el volumen de la cavidad. En el caso de un gabinete de refrigerador/congelador, la carcasa vacía se pesa antes del procedimiento de formación de espuma y, después de la inyección de la espuma, se determina nuevamente el peso. La diferencia entre los dos resultados es el peso real de la espuma inyectada, que cuando se divide por el volumen de la cavidad, da como resultado la densidad de moldeado de la espuma en el gabinete. La densidad de moldeado se informa en kg/m<sup>3</sup>.
- 30 Sobreempaquetado: El sobreempaquetado se define como [Densidad moldeada x 100/Densidad de llenado mínima]. El sobreempaquetado se informa en porcentaje y tiene un valor típico de 5-35 por ciento en exceso de 100 por ciento, de acuerdo con la presión aplicada en el molde.
- Presión: La presión es la presión de aire dentro de la cavidad del molde antes y durante la formación de espuma, informada en presión absoluta, con la unidad bar.
- 35 Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos A a G
- En total, se preparan once (11) espumas usando las cantidades de formulación mostradas en las Tablas 1-4, con todas las cantidades dadas en partes en peso a menos que se indique lo contrario en la tabla. Una máquina Cannon™ de alta presión equipada con un cabezal de mezcla está unida a un orificio de inyección de molde, a presiones ambientales (0,95 bar, 0,095 MPa) a menos que se indique lo contrario. El componente de polioliol y los componentes de formulación adicionales se premezclan y después se inyectan, simultáneamente con el componente de isocianato, en un molde Brett a una presión del cabezal mezclador de al menos 100 bar (10 megapascal, mPa). La temperatura de los componentes se mantiene a 20 °C +/- 2 °C. El rendimiento de la máquina es típicamente de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 gramos por segundo (g/s). El molde Brett está hecho de aluminio con una tapa de vidrio templado con dimensiones de 200x20x5 centímetros (cm), lo que permite la creación de una presión atmosférica reducida en el molde durante la formación de espuma.
- 40
- 45 Un molde de reloj de arena Brett (HGB) también se usa en ciertos experimentos, como se muestra en las siguientes tablas. En estas ejecuciones, se añaden insertos lisos a los lados del molde, lo que crea un canal estrecho en el medio del Brett a través del cual la espuma necesita fluir. El resultado es que las fuerzas de cizallamiento adicionales sobre la espuma tienden a aumentar el número de huecos que se forman, con fines experimentales.
- 50 Estos insertos de aluminio liso adicionales, que tienen dimensiones de 32x5x5 cm, se colocan a 1 metro de altura en el molde Brett y se montan en la pared lateral. La presión interna del molde se controla a través de una tubería conectada a un tanque compensador de 500 litros (L) que está conectado a una bomba de vacío de capacidad media (1500 litros por minuto L/min). El vacío en el tanque compensador, y por lo tanto la presión de aire en el molde, se mantiene con válvulas de control.

## ES 2 767 257 T3

- 5 Las espumas producidas en este molde de Brett se usan típicamente para medir la conductividad térmica (también denominada "lambda"), resistencia a la compresión, densidad de moldeado y distribución de la densidad. En este caso específico, los huecos de espuma se determinan desde los últimos 50 cm superiores del molde Brett, en el lado inferior y superior de la espuma. De estos últimos 50 cm del molde Brett, se cortan dos (2) capas de espuma de 2,5 mm de espesor en cada lado (superior e inferior) para determinar los huecos. El número de huecos en cada uno (parte superior = T, inferior = B, "1" y "2" representan cada una de las dos capas cortadas), así como el área de superficie cubierta se representa en las tablas a continuación. La temperatura del molde es de aproximadamente 45 °C. El tiempo de desmoldeado típico de las espumas está en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 minutos. Se aplica un agente de liberación al molde antes del llenado para facilitar el desmoldeado.
- 10 Las espumas se obtienen en cuatro condiciones diferentes, como se designa en las tablas a continuación: (a) sin revestimientos; (b) con un revestimiento HIPS (poliestireno de alto impacto) sin perfil (liso); (c) con un revestimiento HIPS con perfil (espesor 0,2 mm); y (d) con una malla, con un espesor de 0,15 mm y poros de 2 mm cuadrados (mm<sup>2</sup>) de área. Estos ejemplos y los comparativos ilustran los efectos de cada uno sobre la formación de huecos en las espumas.

15

Tabla 1

Experimento - Brett	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo Comparativo B	Ejemplo 1
DSD 426.01 (pbw)		100	
Ciclopentano (pbw)		15	
Voratec SD 100 ISO (pbw)		148	
Tiempo de crema		3	
Tiempo de gel		32	
Tiempo libre de adherencia		51	
Densidad de elevación libre (kg/m <sup>3</sup> )		21,6	
Revestimiento	Sin revestimiento	HIPS/liso	HIPS/perfilado
Densidad de moldeado	32,0	32,3	32,1
Tiempo de llenado	25	27	27
Sobreempaquetado	110	110	110
Análisis de defectos de la espuma			
Recuento de T1	18	28	18
T1-%	1,93	6,20	1,80
Recuento de B1	21	16	16
B1-%	3,85	2,76	1,62
Recuento de Suma de Capa-1	39	44	34
% de suma de Capa-1	2,89	4,48	1,71
Recuento de T2	16	24	16
T2-%	1,29	1,79	1,55
Recuento de B2	17	13	17
B2-%	3,25	1,33	0,63
Recuento de suma de Capa-2	33	37	33
% de suma de Capa-2	2,27	1,56	1,09
% de área de defecto de espuma promedio	2,6	3,0	1,4

Tabla 2

Experimento — HGB (??)	Ejemplo Comparativo C	Ejemplo 2
DSD 426.01 (pbw)	100	
Ciclopentano (pbw)	15	
Voratec SD 100 ISO (pbw)	148	
Tiempo de crema	3	
Tiempo de gel	32	
Tiempo libre de adherencia	51	
Densidad de elevación libre (kg/m <sup>3</sup> )	21,6	
Revestimiento	HIPS/liso	HIPS/perfilado
Densidad de moldeado	32,0	32,3
Tiempo de llenado	35	35
Sobreempaquetado	110	110
Análisis de defectos de espuma		
Recuento de T1	8	2
T1-%	0,49	0,03
Recuento de B1	13	3
B1-%	1,27	0,09
Recuento de suma de Capa-1	21	5
% de suma de Capa-1	0,88	0,06
Recuento de T2	6	0
T2-%	1,04	0
Recuento de B2	8	3
B2-%	0,62	0,04
Recuento de suma de Capa-2	14	3
% de suma de Capa-2	0,83	0,02
% de área de defecto de espuma promedio	0,85	0,04

ES 2 767 257 T3

Tabla 3

Experimento - Brett	Ejemplo Comparativo D	Ejemplo Comparativo E	Ejemplo 3
DSV 1103.01 (pbw)	100		
Ciclopentano (pbw)	16		
Voratec SD 100 ISO (pbw)	138		
Tiempo de crema	2		
Tiempo de gel	16		
Tiempo libre de adherencia	17		
Densidad de elevación libre (kg/m <sup>3</sup> )	22,8		
Presión en el molde (MPa)	0,095		
Revestimiento	Sin revestimiento	HIPS/liso	HIPS/perfilado
Densidad de moldeado	37,3	37,2	37,5
Tiempo de llenado	14	14	14
Sobreempaquetado	110	110	110
Análisis de defectos de espuma			
Recuento de T1	12	14	5
T1-%	1,22	2,00	0,63
Recuento de B1	7	18	9
B1-%	3,06	4,15	2,01
Recuento de suma de Capa-1	19	32	14
% de suma de Capa-1	2,14	3,08	1,32
Recuento de T2	8	9	3
T2-%	0,62	0,64	0,43
Recuento de B2	3	8	4
B2-%	1,55	0,80	0,54
Recuento de suma de Capa-2	11	17	7
% de suma de Capa-2	1,09	0,72	0,49
% de área de defecto de espuma promedio	1,6	1,9	0,9

ES 2 767 257 T3

Tabla 4

Experimento - Brett	Ejemplo Comparativo F	Ejemplo 4	Ejemplo Comparativo 5
DSV 1103.01 (pbw)	100		
Ciclopentano (pbw)	16		
Voratec SD 100 ISO (pbw)	138		
Tiempo de crema	2		
Tiempo de gel	16		
Tiempo libre de adherencia	17		
Densidad de elevación libre (kg/m <sup>3</sup> )	22,8		
Presión en el molde (MPa)	0,07		
Revestimiento	HIPS/liso	HIPS/perfilado	Revestimiento de Malla
Densidad de moldeado	33,4	33,5	33,5
Tiempo de llenado	11	11	11
Sobreempaquetado	115	115	115
Análisis de defectos de espuma			
Recuento de T1	11	5	3
T1-%	1,03	0,92	0,58
Recuento de B1	7	4	0
B1-%	1,73	0,72	0
Recuento de suma de Capa-1	18	9	3
% de suma de Capa-1	1,38	0,82	0,29
Recuento de T2	15	7	3
T2-%	0,62	0,12	0,34
Recuento de B2	7	2	0
B2-%	0,27	0,14	0
Recuento de suma de Capa-2	22	9	3
% de suma de Capa-2	0,45	0,13	0,17
% de área de defecto de espuma promedio	0,9	0,5	0,2

ES 2 767 257 T3

Tabla 4

Experimento - Brett	Ejemplo comparativo F	Ejemplo 4	Ejemplo 5
DSV 1103.01 (pbw)	100		
Ciclopentano (pbw)	16		
Voratec SD 100 ISO (pbw)	138		
Tiempo de crema	2		
Tiempo de gel	16		
Tiempo libre de adherencia	17		
Densidad de elevación libre (kg/m3)	22,8		
Presión en el molde (MPa)	0,07		
Revestimiento	HIPS/liso	HIPS/perfilado	Revestimiento de Malla
Densidad de moldeado	33,4	33,5	33,5
Tiempo de llenado	11	11	11
Sobreempaquetado	115	115	115
Análisis de defectos de la espuma			
Recuento de T1	11	5	3
T1-%	1,03	0,92	0,58
Recuento de B1	7	4	0
B1-%	1,73	0,72	0
Recuento de suma de Capa-1	18	9	3
% de suma de Capa-1	1,38	0,82	0,29
Recuento de T2	15	7	3
T2-%	0,62	0,12	0,34
Recuento de B2	7	2	0
B2-%	0,27	0,14	0
Recuento de suma de Capa-2	22	9	3
% de suma de Capa-2	0,45	0,13	0,17
% de área de defecto de espuma promedio	0,9	0,5	0,2

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para reducir el número o el tamaño de los huecos en un poliuretano formado *in situ* en un recipiente, que comprende formar un flujo de al menos dos componentes de formulación de poliuretano reactivo a partir de una fuente de componentes de manera que al menos una porción del flujo se pone en contacto con una superficie interna de un recipiente o de un revestimiento del mismo, la superficie interna se modifica para aumentar el área de la superficie interna del recipiente en al menos 25 por ciento en comparación con la de una superficie interna no modificada por (a) características de perfilado, cada una de dichas características de perfilado tiene una medición promedio de altura a superficie que oscila de 0,5 mm a 20 mm; o (b) características de grabado, dichas características de grabado tienen una medición de profundidad a superficie que oscila de 0,1 mm a 0,3 mm; las características de perfilado o grabado se repiten en intervalos que oscilan de 2 a 5 veces de la medición de altura a superficie o de profundidad a superficie, respectivamente en condiciones tal que se forma un poliuretano, el poliuretano tiene menos huecos o huecos más pequeños que un poliuretano formado en condiciones idénticas pero sin una superficie interna modificada, en el que el recipiente se selecciona de: una pared interior y exterior de un aparato doméstico; un estante de un aparato doméstico; un casco o divisor de compartimento de una embarcación o barco; un divisor o modificador del compartimento de un vehículo o motor; un carrocería de una aeronave: una estructura interior de una aeronave; un casco; un equipo de protección personal; un equipamiento deportivo y recreativo; una carcasa eléctrica y una carcasa electrónica.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la superficie interna está modificada en al menos 30 por ciento de la misma.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la superficie interna está modificada en al menos 80 por ciento de la misma.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las características del perfil tienen una medición promedio de altura a superficie que oscila de 1 mm a 10 mm.