

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 124**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013 PCT/US2013/022848**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13112657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013 E 13705048 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 2807211**

54 Título: **Espumas de poliisocianurato que contienen partículas de sílice no porosa dispersadas**

30 Prioridad:

26.01.2012 US 201261591010 P

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

19.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MATTEUCCI, SCOTT T.;
STOBBY, WILLIAM G.;
YOUMANS, DANIEL T.;
KILOS, BEATA A.;
TWAY, CATHY L.;
MILLAR, DEAN M. y
BOUCK, KEVIN J.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 124 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

Espumas de poliisocianurato que contienen partículas de sílice no porosa dispersadas

Campo de la invención

5 Se describen aquí espumas de poliisocianurato que contienen partículas no porosas derivadas de espumas celulares mesoporosas, y procedimientos para fabricar tales espumas de poliisocianurato.

Antecedentes de la invención

10 Las espumas de poliisocianurato (PIR) y poliuretano (PU) se usan ampliamente para aislamiento y otras aplicaciones comerciales. A menudo, estos materiales se usan en situaciones en las que se necesitan o requieren por ley propiedades retardantes de la llama. Por ejemplo, algunos códigos de construcción requieren paredes y techos de construcción que contengan estos productos para resistir la penetración del fuego durante hasta una hora. Sin embargo, estas espumas no son suficientemente resistentes al fuego a menos que estén protegidas con una barrera térmica, tal como el yeso.

15 Las estructuras mesoporosas son óxidos porosos de alta superficie específica, tales como óxidos de silicio, que tienen un tamaño medio de poro de no más de alrededor de 100 nanómetros, calculado usando la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno, como se describe en Stucky et al., publicación de patente de EE.UU. 2009/0047329. Algunas estructuras de óxido mesoporoso se pueden preparar en forma de espumas mesocelulares. Estas estructuras mesoporosas son relativamente baratas de preparar, son fáciles de manejar, duraderas, tienen una alta resistencia a la corrosión fotoinducida y son resistentes al calor.

20 Las estructuras mesoporosas se preparan generalmente exponiendo una fuente de un óxido de metal o metaloide, tal como óxido de silicio, por ejemplo, tetraetilortosilicato, a condiciones de reticulación con una microemulsión o emulsión de tensioactivos y, opcionalmente disolventes orgánicos de hinchamiento micelar, en agua. El óxido de metal o metaloide (tal como óxido de silicio), se reticula en la superficie de las micelas, que pueden incluir un agente de hinchamiento micelar, para formar la estructura mesoporosa básica. El tamaño de los poros está relacionado con el tamaño de las micelas formadas. El tamaño de las micelas de tensioactivo se puede ajustar hinchando con uno o
25 más disolventes orgánicos de hinchamiento de micelas. Las estructuras mesoporosas se separan del medio de reacción acuoso y el procedimiento por defecto usado en la bibliografía las expone a temperaturas a las que cualquier material orgánico se retira por volatilización y/o quemándolo. Las estructuras de los materiales mesoporosos podrían alterarse calentándolos a temperaturas a las que experimentan calcinación, por ejemplo, hasta 500°C.

30 Las estructuras mesoporosas comprenden unidades de óxido de silicio reticulado, preferentemente unidades de tetraóxido de silicio (SiO₄). En esencia, las cadenas de óxido de silicio se preparan con reticulaciones entre las cadenas. En las estructuras reticuladas, un número significativo de las unidades de óxido de silicio tienen tres o cuatro de los átomos de oxígeno unidos además a otros átomos de silicio. Con las unidades de óxido de silicio reticulado se forman estructuras compuestas de paredes que forman poros que pueden exhibir cualquier forma de sección transversal útil en estructuras mesoporosas, por ejemplo, irregular, hexagonal, circular, laminar y similares.
35 Estas estructuras formadoras de poros pueden estar interconectadas por estructuras de tetraóxido de silicio reticulado que están en forma de aristas. Las aristas que conectan las estructuras formadoras de poros crean áreas abiertas entre las paredes de las estructuras formadoras de poros y las aristas, comúnmente denominadas ventanas. Las estructuras que contienen un alto porcentaje de estas estructuras interconectadas que forman poros se pueden denominar espumas porque tienen un volumen de poro relativamente alto y, en consecuencia, una baja densidad. Las estructuras formadas contienen una pluralidad de las conectadas estructuras formadoras de poros conectadas por una pluralidad de aristas y muestran caminos abiertos tortuosos a través de la estructura. En general, se acepta que las estructuras mesoporosas tienen poros que tienen un tamaño de alrededor de 2
40 nanómetros o más y un tamaño de alrededor de 100 nanómetros o menos, y preferentemente alrededor de 50 nanómetros o menos, como se define por la IUPAC.

Sería ventajoso desarrollar materiales resistentes al calor, tales como espumas de poliisocianurato que no requirieran el uso de una barrera térmica.

Sumario de la invención

50 Los inventores han descubierto sorprendentemente que la combinación de espumas de poliisocianurato y partículas derivadas de espumas celulares mesoporosas (MCFs) da como resultado materiales resistentes a la llama (FR) que exceden de la resistencia a la llama de las espumas de poliisocianurato que contienen sílice u otras partículas. Estos materiales exhiben propiedades de resistencia a la llama que son superiores a las de las espumas no cargadas, es decir, espumas de poliisocianurato que no contienen partículas de sílice derivadas de una MCF. Estos materiales también son superiores a los preparados usando otras cargas, tales como sílice pirógena, sílice mesoestructurada,
55 gel de sílice, nanopartículas, zeolita y aerogel.

En un aspecto, se describen aquí métodos de preparación de una espuma de poliisocianurato retardante de la llama

según las reivindicaciones 1 o 2.

En otro aspecto, se describe aquí una espuma de poliisocianurato retardante de la llama obtenida del mismo según la reivindicación 10.

5 Los productos y procedimientos descritos aquí se pueden usar en varios casos, tales como rodillos, envases, aislantes de vibración de caucho, cuero sintético, fibras spandex, suelas de zapato de caucho, y en materiales de construcción, tales como revestimientos de suelo y aislamiento, así como en cualquier otra situación en la que se deseen propiedades de resistencia a la llama y/o al calor.

Descripción detallada

10 Como se mencionó anteriormente, en un aspecto descrito aquí es una espuma que comprende partículas de sílice derivada de una espuma celular mesoporosa y un poliisocianurato.

15 La espuma celular mesoporosa tiene un volumen de poro mayor de 2,0 cm³/g, más preferentemente el volumen de poro es mayor de 2,5 cm³/g, como se determina usando el método BJH. En otra realización, la espuma que contiene la sílice no porosa contiene menos de alrededor de 8% en peso de la sílice no porosa (basado en el peso de los precursores de poliisocianurato) o más preferentemente menos de alrededor de 7% en peso, o más preferentemente menos de alrededor de 6% en peso o aún más preferentemente menos de alrededor de 5% en peso y lo más preferentemente menos de alrededor de 3,3% en peso.

La espuma celular mesoporosa tiene una superficie específica mayor de alrededor de 400 m²/g, preferentemente mayor de 500 m²/g, y más preferentemente mayor de 600 m²/g, como se determina usando el método BET.

20 En una realización adicional, el material compuesto comprende además uno o más tensioactivos y/o uno o más catalizadores, los cuales se describen más completamente a continuación. Como se menciona anteriormente, se describen aquí métodos para preparar una espuma de poliisocianurato retardante de la llama cargada con sílice no porosa derivada de espumas celulares mesoporosas, que comprende:

25 poner en contacto un primer precursor de poliisocianurato, un segundo precursor de poliisocianurato, un agente espumante, una espuma celular mesoporosa y opcionalmente uno o más catalizadores para formar una mezcla, y a continuación polimerizar la mezcla.

Las personas expertas en la técnica apreciarán que el orden de mezcla de los diversos reactivos se puede alterar según se considere necesario.

En un aspecto, los métodos comprenden

30 a) combinar dos o más precursores de poliisocianurato líquido y opcionalmente un agente espumante, para formar una mezcla de precursores de poliisocianurato;

b) dispersar una espuma celular mesoporosa basada en sílice en la mezcla de precursores de poliisocianurato para formar una segunda mezcla; en el que la segunda mezcla comprende alrededor de 0,1-10% en peso de espuma celular mesoporosa y alrededor de 99,9-90% en peso de precursores de poliisocianurato;

35 c) polimerizar la segunda mezcla y generar por ello la sílice que tiene un volumen de poro de menos de 0,2 cm³/g; en el que se añade un agente espumante a la primera mezcla, a la segunda mezcla, o a ambas, y en el que los agentes espumante pueden ser iguales o diferentes.

En un aspecto adicional, el método de preparación de la espuma de poliisocianurato retardante de la llama cargada con sílice fracturada no porosa derivada de una composición de material compuesto de espumas celulares mesoporosas comprende:

40 a) combinar un primer precursor de poliisocianurato líquido que opcionalmente comprende además uno o más catalizadores, uno o más tensioactivos, uno o más aditivos o combinaciones de los mismos, y por lo menos espuma celular mesoporosa para formar una primera mezcla;

45 b) combinar un segundo precursor de poliisocianurato líquido que opcionalmente comprende además uno o más catalizadores, uno o más tensioactivos, uno o más aditivos o combinaciones de los mismos, y la primera mezcla para formar una segunda mezcla;

c) polimerizar la segunda mezcla y generar por ello la sílice que tiene un volumen de poro de menos de 0,2 cm³/g; en el que se añade un agente espumante a la primera mezcla, a la segunda mezcla, o a ambas, y en el que los agentes espumante pueden ser iguales o diferentes.

La combinación implica la mezcla, agitación, vibración u otros medios conocidos en la técnica.

Después de la polimerización, la espuma resultante contiene poca, si la hay, sílice porosa, según se determina usando el método BET.

En una realización de todos los aspectos anteriores, los poliisocianuratos son el precursor preferido.

5 El "poliuretano" es un polímero que comprende uniones isocianato entre unidades orgánicas. Deseablemente, las uniones isocianato son enlaces carbamato ("uretano") que son el resultado de la reacción de un grupo funcional isocianato con un grupo funcional hidroxilo.

10 La "espuma de poliuretano" es una espuma polimérica cuya red polimérica comprende uniones uretano. Las espumas de poliuretano pueden contener uniones isocianurato en las que la cantidad de grupos isocianurato en la espuma de poliuretano final es el resultado de hacer reaccionar menos del 25% de los grupos isocianato disponibles a uniones isocianurato.

La "espuma de poliisocianurato" es una espuma polimérica cuya red de polímero comprende uniones isocianurato hechas de la polimerización cíclica de tres grupos isocianato en la que la cantidad de grupos isocianurato en la espuma de poliisocianurato final es el resultado de hacer reaccionar por lo menos el 25% de los grupos isocianato disponibles a uniones isocianurato.

15 La "unión isocianato" es un enlace formado por la reacción de un isocianato y un grupo funcional que es reactivo con un isocianato (por ejemplo, un grupo hidroxilo u otros dos isocianatos que forman una estructura de isocianurato o agua que forma una estructura de urea).

Las "espumas cargadas" son espumas de poliisocianurato y/o poliuretano que contienen las partículas de sílice no porosas derivadas de las espumas celulares mesoporosas.

20 Las "espumas no cargadas" son espumas de poliisocianurato y/o poliuretano que no contienen partículas de sílice derivadas de una espuma celular mesoporosa.

25 Por lo menos uno de los precursores de poliisocianurato es un poliisocianurato, es decir, contiene por lo menos dos funcionalidades isocianato por molécula. Puede ser cualquier compuesto que contenga isocianato usado para preparar espuma termoendurecible. Los compuestos que contienen isocianato apropiados incluyen: poliisocianatos alifáticos, isocianatos cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos y cualquier combinación de los mismos. También se puede usar un poliisocianato en bruto, tal como diisocianato de tolueno en bruto obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluendiamina o el diisocianato de difenilmetano en bruto obtenido por la fosgenación de metilendifenilamina en bruto. Se prefieren poliisocianatos aromáticos tales como los descritos en la patente de EE.UU. No. 3215652. Son especialmente preferidos los polifenilpoliisocianatos con puente de metileno y mezclas de los mismos con diisocianato de difenilmetano en bruto, debido a su capacidad de reticular el poliuretano. Deseablemente, el compuesto que contiene isocianato es diisocianato de metilendifenilo (MDI), diisocianato de metilendifenilo polimérico (MDI polimérico), o una combinación de los mismos.

30 Los compuestos que contienen isocianato tienen deseablemente una funcionalidad media de 2 o más, preferentemente, 2,4 o más, aún más preferentemente 2,7 o más. Al mismo tiempo, es deseable que el compuesto que contiene isocianato tenga en promedio una funcionalidad de 3,5 o menos y preferentemente de 3,2 o menos.

35 Por lo menos uno de los precursores de poliisocianurato líquido es un poliol. Los polioles apropiados incluyen polieterpolioles o poliesterpolioles, así como polioles aromáticos. Los polioles que pueden estar presentes en la composición de poliol incluyen uno o más de otros polieterpolioles o poliesterpolioles del tipo típicamente empleado en los procedimientos para fabricar la espuma. También pueden estar presentes otros compuestos que tienen por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos con isocianato, por ejemplo, polioéterpolioles, poliésteramidas y poliacetales que contienen grupos hidroxilo, policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, polioxialquilenopoliéteres terminados en amina y, preferentemente, poliesterpolioles, polioxialquilen-poliéter-polioles, y polioles de dispersión de injerto. También se pueden emplear mezclas de dos o más de los materiales mencionados anteriormente.

40 El término "poliesterpoliol" como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones incluye cualquier cantidad minoritaria de poliol que no haya reaccionado que quede después de la preparación del poliesterpoliol y/o poliol no esterificado (por ejemplo, glicol) añadido después de la preparación del poliesterpoliol. Se pueden producir poliesterpolioles apropiados, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos alifáticos con 2 a 12 carbonos, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 carbonos, y alcoholes multivalentes, preferentemente dioles, con 2 a 12 carbonos. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes también se pueden usar, tales como mono- o di-ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 carbonos, o anhídridos de ácido dicarboxílico. Los ejemplos de alcoholes divalentes y multivalentes, especialmente dioles, incluyen etanodiol, dietilenglicol, glicerina y trimetilolpropanos o mezclas de por lo menos dos de estos dioles.

Los polioles aromáticos útiles incluyen polieterpoliol aromático o un poliesterpoliol aromático o combinaciones de los dos. El poliesterpoliol aromático particularmente deseable es un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 24 carbonos. Aunque los poliesterpolioles aromáticos se pueden preparar a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos sustancialmente puros, se usan ventajosamente ingredientes más complejos, tales como la corriente secundaria, residuos o desechos de la fabricación de ácido ftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo y poli(tereftalato de etileno). Otros residuos son los residuos del procedimiento de tereftalato de dimetilo (DMT), que son residuos o desechos de la fabricación de DMT. Los presentes solicitantes han observado que para ciertas aplicaciones es particularmente ventajoso por razones de rendimiento de espuma y de procesado tener presente en la composición de poliol tanto el poliol "Novolac" como un poliol aromático adicional que puede ser un polieterpoliol aromático o poliesterpoliol aromático.

Los polieterpolioles que pueden estar presentes adicionalmente incluyen aquellos que se pueden obtener mediante iniciadores de aminas orgánicas apropiadas, ya sean aminas alifáticas o aromáticas, que se pueden condensar con óxidos de alquileo. Las aminas preferibles incluyen monoetanolamina, toluendiaminas vecinales, etilendiaminas y propilendiamina.

Se puede usar un catalizador para facilitar la etapa de polimerización. El catalizador se puede añadir en cualquiera o en todas las etapas. Si se desea, se puede usar más de un catalizador; en tal caso, los catalizadores se pueden añadir simultáneamente o secuencialmente. Cualquier catalizador de uretano apropiado es aceptable, incluyendo los compuestos de amina terciaria y/o los compuestos organometálicos. Los ejemplos de compuestos de amina terciaria incluyen trietilendiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclohexilamina, pentametildietilentriamina, tetrametiletilendiamina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dietiletanolamina, N-cocomorfolina, N-dimetil-N',N'-di-metilisopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina y dimetilbencilamina. Los catalizadores organometálicos ejemplares incluyen organomercurio, organoplomo, catalizadores organoférricos y de organoestaño, siendo preferidos los catalizadores de organoestaño entre estos. Los catalizadores de estaño apropiados incluyen cloruro estannoso, sales de estaño de ácidos carboxílicos tales como di-laurato de dibutilestaño, así como otros compuestos organometálicos tal como se describe en la patente de EE.UU. No. 2846408. Un catalizador para la trimerización de poliisocianatos, que da como resultado un poliisocianurato, tal como un alcóxido de metal alcalino, también se puede emplear aquí solo o en combinación con un catalizador de uretano. Dichos catalizadores se usan en una cantidad que incrementa cuantificablemente la velocidad de formación de poliuretano o poliisocianurato. Los catalizadores típicos incluyen mezclas de dietil- o dipropil- glicol con sales de potasio de ácidos carboxílicos que contienen de 3 a 12 carbonos, especialmente de 3 a 8 carbonos. Los ácidos carboxílicos pueden ser lineales o ramificados. Las cantidades típicas son 0.001 a 15 partes de catalizador por 100 partes en peso, preferentemente de 4 a 12 partes de catalizador por 100 partes en peso de poliol total.

El catalizador (catalizador de reacción) está típicamente presente en la composición que contiene poliol antes de mezclar con la composición que contiene isocianato. Sin embargo, el catalizador se puede añadir también o como alternativa como un componente separado mientras se mezcla la composición que contiene poliol y la composición que contiene isocianato.

Los agentes espumantes aceptables son conocidos en la técnica e incluyen agua, SH 80:20, alcoholetoxisulfatos, azodicarbonamida, sulfohidrazida, bicarbonato de sodio y combinaciones de los mismos. El agua es un agente espumante preferido.

También se pueden usar agentes de expansión. Los agentes de expansión apropiados incluyen uno cualquiera o una combinación de más de uno de los siguientes: hidroc fluorocarburos, hidro fluorocarburos e hidrocarburos. El agente de expansión se usa preferentemente en una cantidad de 2 a 30 partes, preferentemente de 2 a 15 partes, más preferentemente de 4 a 10 partes, por 100 partes en peso de la composición que contiene poliol. Los hidro fluorocarburos apropiados incluyen hidro fluoroalcanos, fluoroalcanos, hidro fluoroalcanos y fluoroalquenos. Los hidro fluoroalcanos apropiados son los compuestos de C₁-C₄ que incluyen difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), 1,1-di-fluoroetano (R-152a), difluorocloroetano (R-142b), trifluorometano (R-23), heptafluoropropano (R-227a), hexafluoropropano (R136), 1,1,1-trifluoroetano (R-133), fluoroetano (R-161), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (R-245fa), pentafluoropropileno (R2125a), 1,1,1,3-tetrafluoropropano, tetrafluoropropileno (R-2134a), 1,1,2,3,3-penta-fluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butano. Cuando está presente un agente de expansión de hidro fluorocarburo, se prefiere tetrafluoroetano (R-134a), pentafluoropropano (R-245fa) o pentafluorobutano (R-365). Los hidrocarburos apropiados para su uso como agente de expansión incluyen hidrocarburos no halogenados tales como butano, isobutano, 2,3-dimetilbutano, isómeros n- e iso-pentano, ciclohexano, isómeros de hexano, isómeros de heptano y cicloalcanos que incluyen ciclohexano, ciclohexano y cicloheptano y mezclas de los mismos. Los hidrocarburos preferidos para usar como agente de expansión incluyen ciclohexano y notablemente n-pentano o isopentano y mezclas de los mismos. En una realización preferida de esta invención, la composición de poliol comprende un agente de expansión físico seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetano (R-134a), pentafluoropropano (R-245fa), pentafluorobutano (R-365), ciclohexano, n-pentano e iso-pentano.

Y si se desea, se pueden añadir aditivos adicionales, tales como tensioactivos a la mezcla de reacción. Los ejemplos de tensioactivos incluyen alquil-poli(óxido de etileno) no iónico, alquil- y aril-poli(óxido de etileno), copolímero de

bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) y moléculas de sorbitán-poli(óxido de etileno). Los ejemplos específicos de tensioactivos incluyen, por ejemplo, DABCO™ DC193 (suministrado por Air Products), que tiene una estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) e injertos de copolímero aleatorio de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO); TEGOSTAB™ B8488 (suministrado por Evonik), que tiene una estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) y copolímeros de copolímero aleatorio de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO) con una viscosidad de 1000 cPs, insoluble en agua; TEGOSTAB™ B8526 (suministrado por Evonik), que tiene una estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) e injertos de copolímero aleatorio de poli(óxido de etileno-óxido de propileno) (PEO-PPO) con una viscosidad de 3000 cPs, insoluble en agua; TEGOSTAB™ B8535 (suministrado por Evonik), que tiene una estructura principal de polidimetilsiloxano (PDMS) e injertos de copolímero aleatorio poli(óxido de etileno-óxido de propileno) (PEO-PPO) con una viscosidad de 1200 cPs (mPa-s), punto de turbidez de 59C; y VORASURF™ 504 (suministrado por The Dow Chemical Company), que es un tensioactivo orgánico tribloque de poli(óxido de etileno-óxido de butileno) con un peso equivalente de 3400 y una viscosidad nominal de 3300 cPs (mPa-s) a 25 C.

Como apreciará una persona de no más que experiencia media en la técnica, la dispersión de la espuma celular mesoporosa basada de sílice en la mezcla de precursores de poliisocianurato se puede conseguir mediante cualquiera de varios métodos diferentes, incluyendo la mezcla mecánica.

La espuma celular mesoporosa basada en sílice se puede dispersar en una mezcla de los dos o más precursores de poliisocianurato líquido o se puede dispersar en un único precursor de poliisocianurato líquido y a continuación se pueden añadir el otro precursor o precursores y/o catalizadores.

En una realización, la segunda mezcla en cualquiera de los aspectos mencionados anteriormente comprende de alrededor de 0,25 a 10 por ciento en peso de espuma celular mesoporosa y alrededor de 99,75-90% en peso de precursores de poliisocianurato; más preferentemente, la segunda mezcla comprende alrededor de 0,5 a 5% en peso de espuma celular mesoporosa y alrededor de 99,5-95% en peso de precursores de poliisocianurato.

La reacción se puede llevar a cabo en un disolvente, o se puede llevar a cabo sin diluir. Además, si se desea, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en atmósfera inerte o en condiciones atmosféricas estándar.

Las espumas cargadas (las que contienen la espuma celular mesoporosa) como se describe aquí muestran valores R/in que son comparables a la espuma no cargada (es decir, sin la espuma celular mesoporosa). De este modo, las espumas cargadas tienen utilidad en aplicaciones de aislamiento térmico.

Las espumas cargadas tienen valores de SEA máximos que son menores que los de las espumas correspondientes que no contienen las partículas de sílice derivadas de las espumas celulares mesoporosas.

La liberación total de calor (MJ/m²) para las espumas cargadas es superior a la de las espumas no cargadas.

Las partículas de espuma celular mesoporosa en las espumas cargadas exhiben una pérdida significativa de volumen de poro, es decir, por lo menos el 50%, después de la formación de espuma/polimerización, como se determina por el método BJH. Más preferentemente, las espumas cargadas exhiben por lo menos un 75% (aún más preferentemente, por lo menos 90%, y aún más preferentemente, por lo menos 95%) de pérdida de volumen de poro después de la formación de espuma/polimerización.

Sin desear estar vinculados a una teoría en particular, se cree que el rendimiento de MCF proviene de su estructura altamente porosa combinada con su naturaleza friable inherente. Se cree que durante el procedimiento de formación de espuma las partículas se rompen lo que da como resultado la deposición de sílice dentro o sobre las paredes y aristas de la espuma de polímero, en comparación con los materiales que solo forman agregados grandes (por ejemplo, Ejemplos comparativos D, E y F). Por lo tanto, estas partículas de sílice se dispersan mejor de lo que se puede conseguir usando partículas de sílice densas o sílices porosas mesoestructuradas en condiciones de mezcla similares. Se cree que las propiedades de FR de los material compuestos cargados de MCF están causadas, por lo menos en parte, por la dispersión de las partículas de MCF en todo el compuesto, en comparación con las otras partículas ensayadas, que se agregan.

Después de la formación de espuma/polimerización, la sílice no porosa resultante tiene un volumen de poro que es por lo menos un 70% menos (más preferentemente, por lo menos 80% menos, aún más preferentemente, por lo menos 90% menos e incluso más preferentemente, 95% menos) que el de la espuma celular mesoporosa antes de la formación de espuma, cuando se mide usando el método BJH.

Las partículas de sílice derivadas de las espumas celulares mesoporosas son inorgánicas; es decir, no contienen ningún grupo orgánico, como si los contienen los aerogeles. Por lo tanto, las partículas de sílice no arden, mientras que por lo menos los componentes orgánicos de las partículas de aerogel son capaces de arder. Los grupos orgánicos en los aerogeles también son hidrófobos, lo que repele por lo menos parcialmente los precursores de poliisocianurato y, por ello, evita que entren en las cavidades del aerogel. Las partículas de sílice derivadas de las espumas celulares mesoporosas no experimentan este problema.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos y resultados ejemplifican adicionalmente el tema descrito aquí y están basados en el uso de la mezcla de poliisocianurato de la Tabla 1.

Tabla 1

Lote de componente A	Identidad / Propósito	Peso, g
Papi 20	Isocianato polimérico (Promedio Pm = 400)	346

5

Lote de componente B	Identidad/Propósito	Peso, g
Terate 3512A	Poliesterpoliol aromático	650,00
Vorasurf 504	Tensioactivo	39,00
RB7940	Catalizador	24,05
Pelcat 9887E	Catalizador	32,50
SH 80:20	Agente espumante	145,60
Agua	Agente espumante	2,99
Total		894,14

Componente	Peso, g
Componente B	275,12
Componente A	346,00

10

Se añade un componente/partícula inorgánica adicional [como se muestra en la Tabla 2] a la formulación. El componente/partícula se añade al Componente B y se mezcla. El componente/partícula comprende 3.98 g de material para 0,625% en peso de material compuestos cargados y 15,92 g de material para 2,5% en peso de material compuestos cargados.

15

Las espumas se preparan premezclando el Componente B y el componente/partículas usando un mezclador de alta velocidad. Una vez que se considera visualmente que las partículas están mezcladas, se añaden 346 g de Componente A. La mezcla resultante se mezcla a continuación usando un mezclador de alta velocidad (aproximadamente 3500-5000 rpm) durante ~ 9 segundos, y a continuación se vierte en una forma rectangular. Las muestras generalmente se gelifican y solidifican en menos de 70 segundos.

Las descripciones de las sílices y las cargas de partículas en las diversas muestras que se analizaron se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2

20

Ejemplos y ejemplos comparativos usados en experimentos de formación de espuma.

Muestra	Tipo de partícula	Material	Carga de partículas, % en peso	Fuente
Ejemplo 1	MCF	Dow Ex	0,625	Dow
Ejemplo 2	MCF	Dow Ex	2,5	Dow
Ejemplo comparativo A	Ninguna	Ninguna	0	
Ejemplo comparativo B	Sílice pirógena	Aerosil 300	0,625	Degussa
Ejemplo comparativo C	Sílice pirógena	Aerosil 300	2,5	Degussa
Ejemplo comparativo D	Sílice mesoestructurada	MSU-H, MCM-41	2,5	Sigma Aldrich
Ejemplo comparativo E	Gel de sílice	Davisil	2,5	Sigma Aldrich
Ejemplo comparativo G	Nanopartículas	Nanopartículas de sílice	2,5	Sigma Aldrich
Ejemplo comparativo F	Zeolita	Faujasita	2,5	
Ejemplo comparativo H	Aerogel	Nanogeles	0,625	Cabot
Ejemplo comparativo I	Aerogel	Nanogeles	2,5	Cabot

Las diferencias entre las diversas muestras se pueden mostrar usando cuatro métricas: 1) resistividad térmica según lo indicado por R/in, 3) tasa de liberación de calor total y 4) SEA (área de extinción de humo, del inglés "Smoke Extinction Area") máxima como se mide por calorimetría de cono. El método utilizado para el análisis se discutirá para cada métrica por separado.

5 El valor R se determinó usando la ASTM C518 (Método de ensayo estándar para las propiedades de transmisión térmica en estado estacionario por medio del aparato de flujo de calor), la SEA máxima y la tasa de liberación de calor total se determinaron usando la ASTM E 1354 (Método de ensayo estándar para tasa de liberación de calor y humo visible para materiales y productos que usan un calorímetro de consumo de oxígeno) a 50 kw. Las muestras de ensayo eran de 100 mm por 100 mm y se preformaron en forma de un panel plano de hasta 50 mm de grosor.
10 Todos los experimentos se realizaron en condiciones atmosféricas ambientales y concentraciones de O₂.

Análisis BET y cálculo de porosidad

15 La superficie específica, el tamaño de poro y los volúmenes de poro de los materiales porosos se midieron por adsorción de nitrógeno a 77.4 K usando la técnica convencional en un aparato Micromeritics ASAP 2420. Antes de las medidas de adsorción, las muestras se desgasificaron al vacío a 250°C durante por lo menos 3 horas. Las distribuciones de tamaño de poro, el diámetro medio de poro y los volúmenes de poro se determinaron a partir de la rama de adsorción y desorción de isotermas usando el procedimiento de Barret-Joyner-Halenda (BJH): Barrett, E.P.; L.G. Joyner, P.P. Halenda (1951). "The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". J. Am. Chem. Soc. 73 (1): 373-380. La superficie específica se calculó usando el método BET.

20 Una vez que se obtuvo el volumen de poro de la muestra, su porosidad se calculó en base a la siguiente fórmula:

$$\text{Porosidad} = \left[\frac{\text{densidad esquelética de SiO}_2 \cdot \text{volumen de poro (de ads/des de N}_2)}{1 + \text{densidad esquelética de SiO}_2 \cdot \text{volumen de poro}} \right] \cdot 100\%$$

En la que la densidad esquelética = 2,2 g/cm³ para materiales hidrófilos

25 Se ha encontrado que la adición de sílice fracturada no porosa derivada de sílices porosas a las formulaciones de poliisocianurato puede tener una influencia significativa en el aislamiento térmico y las propiedades de resistencia al fuego incluso con bajas cargas de partículas. Estos resultados para las sílices porosas de baja densidad (es decir, aerogeles y MCFs) se comparan con otros materiales de sílice porosa y de alta superficie específica. Quizás la propiedad más importante para una partícula en cualquier tipo de aislamiento es su influencia en el aislamiento térmico. Una reducción sustancial en R/in descalificaría al material como un aditivo de FR viable en el aislamiento ya
30 que su R/in es la propiedad verdaderamente comercializable de la espuma, mientras que la FR generalmente se usa para satisfacer los códigos de construcción.

El SEA máximo (es decir, el área de extinción de humo) es otro parámetro en el que los valores más bajos se consideran mejores. De todos los materiales que se ensayaron, ningún material tiene una diferencia estadística de nivel de confianza del 95% en SEA máxima en comparación con el control.

35 Tabla 5. SEA máxima (m²/kg)

Muestra	Tipo de partícula	Media
Ejemplo 1	MCFs	1432
Ejemplo 2	MCFs	1439
Ejemplo comparativo A	Ninguna	2344
Ejemplo comparativo C	Sílice pirógena	1429

40 La tasa de liberación de calor total es otro parámetro en el que los valores más bajos se consideran mejores. Como se puede ver en la Tabla 6, las tasas de liberación de calor máximas totales para los Ejemplos 2, el Ejemplo comparativo C y el Ejemplo comparativo I están por debajo de las del Ejemplo comparativo A, mostrando de este modo una mejora.

Tabla 6. Liberación total de calor (MJ/m²)

Muestra	Tipo de partícula	Media
Ejemplo 1	MCF	8.9
Ejemplo 2	MCF	7.6
Ejemplo comparativo A	Ninguna	11.3
Ejemplo comparativo B	Sílice pirógena	8.4

Ejemplo comparativo C	Sílice pirógena	5.7
Ejemplo comparativo H	Aerogel	9.2
Ejemplo comparativo I	Aerogel	6.7

Mientras que los resultados de la Tabla 6 están basados en por lo menos dos ensayos, los Ejemplos 1, 2 y Ejemplo comparativo A están basados en más de 20 ensayos y los Ejemplos comparativos H e I están basados en por lo menos 10 ensayos.

- 5 La rotura de las partículas en las espumas de isocianurato se ha mostrado mediante el uso de medidas de ads/des en N₂. Las partículas usadas para los Ejemplos 1 y 2, así como los Ejemplos comparativos D, E y F son porosas; sin embargo, después de la formación de espuma y a continuación de la retirada térmica del polímero orgánico, hemos observado que las partículas de los Ejemplos 1, 2 (los Ejemplos comparativos H y I no se analizaron) exhiben una pérdida de volumen de poro de por lo menos 1.875 cm³/g. No hemos observado pérdidas similares en los volúmenes de poro para las otras partículas que hemos tratado. Las partículas para los Ejemplos comparativos B, C y G no se han analizado, dado que estas partículas no son porosas.
- 10

Tabla 7. Volumen de poro de desorción BJH (cm³/g) de la partícula antes y después de la formación de espuma.

Muestra	Volumen de poro antes de la formación de espuma cm ³ /g	Volumen de poro después de la formación de espuma, cm ³ /g	Pérdida de volumen de poro, cm ³ /g
Ejemplos 1 y 2	2,36	0,05	2,31
Ejemplo comparativo D	0,97	0,04	0,965
Ejemplo comparativo E	0,94	0,50	0,44
Ejemplo comparativo F	0,16	0,08	0,16

Tabla 8. Resumen de propiedades

Muestra	Química orgánica de la superficie	R/in medio	SEA máxima media	Liberación de calor total medio	Pérdida de volumen de poro en la polimerización y retirada de polímero, cm ² /g
Ejemplo 1	No	6,0	1432	8,9	2,31
Ejemplo 2	No	6,0	1439	7,6	2,31
Ejemplo comparativo A	-	6,1	2344	11,3	No aplicable
Ejemplo comparativo B		6,2	1768	8,4	No aplicable
Ejemplo comparativo C		4,9	1429	5,7	No aplicable
Ejemplo comparativo D		6,0	1884	10,7	0,965
Ejemplo comparativo E		5,9	1477	7,1	0,44
Ejemplo comparativo G		6,2	1087	11,0	No aplicable
Ejemplo comparativo F		5,6	1496	9,0	0,16
Ejemplo comparativo H	Si	6,4	2736	9,2	No analizado
Ejemplo comparativo I	Si	6,4	2046	6,7	No analizado

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una espuma de poliisocianato retardante de la llama cargada con sílice derivada de espumas celulares mesoporosas, que comprende:

a) combinar dos o más precursores de poliisocianurato para formar una primera mezcla;

5 b) combinar la primera mezcla y una espuma celular mesoporosa basada en sílice, que tiene un volumen de poro mayor de 2,0 cm³/g y una superficie específica de más de 400 m²/g, como se mide según los métodos descritos en la descripción, para formar una segunda mezcla; incluyendo la segunda mezcla 0,1-10% en peso de espuma celular mesoporosa y 99,9-90% en peso de precursores de poliisocianurato;

10 c) polimerizar la segunda mezcla y generar por ello partículas de sílice que tiene un volumen de poro de menos de 0,2 cm³/g, como se mide según el método descrito en la descripción;

en el que se añade un agente espumante a la primera mezcla, a la segunda mezcla, o a ambas.

2. Un método de preparación de la espuma de poliisocianurato retardante de la llama cargada con sílice de una composición de material compuesto de espumas celulares mesoporosas, que comprende:

15 a) combinar un primer precursor de poliisocianurato líquido que opcionalmente comprende además uno o más catalizadores, uno o más tensioactivos, uno o más aditivos o combinaciones de los mismos, y por lo menos espuma celular mesoporosa que tiene un volumen de poro mayor de 2.0 cm³/g y una superficie específica de más de 400 m²/g, como se mide según los métodos descritos en la descripción, para formar una primera mezcla;

20 b) combinar un segundo precursor de poliisocianurato líquido que opcionalmente comprende además uno o más catalizadores, uno o más tensioactivos, uno o más aditivos o combinaciones de los mismos, y la primera mezcla para formar una segunda mezcla;

c) polimerizar la segunda mezcla y generar por ello las partículas de sílice que tiene un volumen de poro de menos de 0,2 cm³/g, como se mide según el método descrito en la descripción, de espuma celular mesoporosa;

25 en el que se añade un agente espumante a la primera mezcla, a la segunda mezcla, o a ambas.

3. Un método según la reivindicación 1 o 2, en el que la segunda mezcla comprende de 0,25 a 10 por ciento en peso de espuma celular mesoporosa y 99,75-90% en peso de precursores de poliisocianurato.

4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la segunda mezcla comprende de 0.5 a 5 por ciento en peso de espuma celular mesoporosa y 99.5-95% en peso de precursores de poliisocianurato.

30 5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que uno de los precursores de poliisocianurato es diisocianato de metilendifenilo (MDI) o MDI polimérico.

6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que uno de los precursores de poliisocianurato es un poliéster.

35 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además la presencia de un catalizador en la segunda mezcla.

8. Un método según la reivindicación 7, en el que el catalizador es un compuesto de amina terciaria y/o compuesto organometálico.

9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el agente espumante es agua.

40 10. Una espuma de poliisocianurato retardante de la llama como la formada por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Una espuma según la reivindicación 10, en la que las partículas de sílice comprenden partículas que tienen un volumen de poro que es 95% menor que el de la espuma celular mesoporosa antes de la formación de espuma, como se determina por el método BJH.

45 12. Una espuma según las reivindicaciones 10 u 11 que comprende menos de 10 por ciento en peso de las partículas de sílice.

13. Una espuma según las reivindicaciones 10, 11 o 12, en la que el poliisocianurato se prepara haciendo reaccionar un isocianurato que contiene de 1 a 3 grupos cianurato y un poliol.

14. Una espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en la que el poliisocianurato es

diisocianato de metilendifenilo polimérico.

15. Una espuma según una cualquiera de las reivindicaciones 10-14, en la que el polirol es un polieterpolirol o poliesterpolirol.