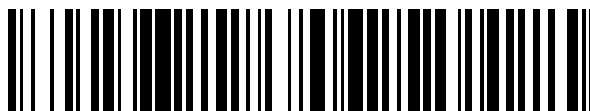


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 854**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2016 PCT/US2016/057636**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17074758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2016 E 16790817 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3368585**

54 Título: **Espuma de poliuretano a partir de poliisocianato de alta funcionalidad**

30 Prioridad:

29.10.2015 US 201562248061 P

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

03.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PATANKAR, KSHITISH A.;
SONNENSCHNEIN, MARK F.;
CRAIN, STEVEN P. y
RHOTON, CHRISTINA A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 770 854 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espuma de poliuretano a partir de poliisocianato de alta funcionalidad

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un sistema de dos componentes para preparar una espuma de poliuretano.

Introducción

10 Las espumas de poliuretano preparadas usando poli(metilen difenil diisocianato) (PMDI) que tiene una funcionalidad de 3,0 o menor tienen el problema de tener propiedades de aislamiento térmico bajas con respecto a una espuma preparada a partir de PMDI que tiene una funcionalidad mayor que 3,0. No obstante, es deseable preparar una espuma térmicamente aislante usando un PMDI que tiene una funcionalidad de 3,0 o menor porque el PMDI de menor funcionalidad es más económico de obtener que el PMDI de mayor funcionalidad.

15 El documento US5962541 describe prepolímeros terminados en NCO que se preparan haciendo reaccionar un diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI) y un polioli que tiene una funcionalidad de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 4,0 y un peso molecular de aproximadamente 400 a aproximadamente 2.000. El PMDI y el polioli se hacen reaccionar en cantidades tales que la razón equivalente de grupos isocianato a grupos hidroxilo es de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 160:1.

El documento US4791148 describe un método para aumentar las propiedades de aislamiento térmico (disminuir las propiedades de conductividad térmica) de la espuma polimérica haciendo reaccionar un producto de reacción prepolimérico de un poliéster polioli e isocianato con un polioli.

20 El documento US5164422 describe un cuasi-prepolímero terminado en isocianato que se prepara haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico y un poliéster polioli que comprende el producto de reacción de un componente de ácido policarboxílico y etilenglicol o una mezcla de etilenglicol y al menos otro glicol. El uso del cuasi-prepolímero en la preparación de polímeros celulares rígidos, especialmente espumas de poliisocianurato, potencia las propiedades de aislamiento térmico de las espumas, y ayuda a reducir su coste y el uso de agente de soplado.

25 El documento US5064873 describe un método para producir una espuma que tiene propiedades de aislamiento térmico aumentadas haciendo reaccionar un pre-polímero de un isocianato y un polioli con un poliéster polioli. El polioli usado para preparar el pre-polímero debe tener un bajo contenido de glicol libre (menor que aproximadamente 7 por ciento en peso basado en el peso total de poliéster polioli) para conseguir el valor mejorado de aislamiento de la espuma.

30 Sería un avance en la técnica de las espumas poliméricas térmicamente aislantes descubrir cómo preparar una espuma térmicamente aislante usando un PMDI con una funcionalidad de 3,0 o menor. Al mismo tiempo, sería un avance adicional en la técnica si la solución no requiriera un pre-polímero de un poliéster polioli o un polioli que tenga menos que 7 por ciento en peso de contenido de glicol libre basado en el peso de polioli.

Breve compendio de la invención

35 La invención se expone según las reivindicaciones adjuntas. La presente invención proporciona una solución al problema de descubrir cómo preparar una espuma polimérica térmicamente aislante que tiene un valor de conductividad térmica de menos de 24,0, preferiblemente 23,5 o menos e incluso 23,0 o menos milivatios por metro * Kelvin (según la norma ASTM C518) usando un PMDI con una funcionalidad de 3,0 o menor mientras que, al mismo tiempo, sin requerir un pre-polímero de un poliéster polioli o un polioli que tenga menos que 7 por ciento en peso de contenido de glicol libre basado en el peso del polioli. De hecho, la presente invención puede estar exenta de un pre-polímero de un poliéster polioli y/o un polioli que tenga menos que 7 por ciento en peso de contenido de glicol libre basado en el peso de polioli.

45 Sorprendentemente, la solución se ha encontrado preparando una espuma polimérica a partir de un sistema de poliuretano de dos componentes donde una parte comprende un pre-polímero a partir de un isocianato polimérico y un poliéster polioli y la otra parte comprende un poliéster polioli que tiene un contenido de glicol libre de 10 por ciento en peso o mayor. Incluso más sorprendente es que el agente de soplado contiene menos que cinco por ciento en peso de agua basado en el peso del agente de soplado.

50 En un primer aspecto, la presente invención es un sistema de formulación que comprende: (a) un pre-polímero que es un producto de reacción de un isocianato polimérico y un poliéster polioli que tiene una funcionalidad promedio de tres o más y ocho o menos, donde: (i) el isocianato polimérico contiene cinco por ciento en peso o más de metilen difenil diisocianato basado en el peso de isocianato polimérico total; (ii) el isocianato polimérico tiene una funcionalidad de 3,0 o menor; (iii) el poliéster polioli está presente en el pre-polímero a una concentración de uno por ciento en peso o mayor y 25 por ciento en peso o menor basado en el peso de pre-polímero total; (iv) el polioli tiene un peso equivalente de 50 o más y 500 o menos gramos por equivalente; (v) la concentración de -NCO del pre-polímero es 15 por ciento

en peso o mayor y 31 por ciento en peso o menor basado en el peso de pre-polímero total según se determina conforme a la norma ASTM D2572; (vi) el pre-polímero está libre de trimeros de isocianato según se determina por espectroscopia de resonancia magnética nuclear; y (b) un componente de poliéster polioliol que comprende 10 por ciento en peso o mayor y 25 por ciento en peso o menor de glicol libre basado en el peso total del componente de poliéster polioliol y siendo el resto poliéster polioliol; y (c) un agente de soplado que contiene menos que cinco por ciento en peso de agua basado en el peso total de agente de soplado; donde la razón de pre-polímero y poliéster polioliol es tal que, cuando se mezclan juntos da como resultado una espuma que tiene un contenido de trimeros de 12 por ciento en peso o mayor y 22 por ciento en peso o menor basado en el peso total de polímero en la espuma, y un índice de -NCO de más de 300 y menos de 700.

10 La formulación de la presente invención es útil para preparar una espuma de poliuretano. El método de la presente invención es útil para preparar una espuma polimérica a partir de la formulación de la presente invención. La espuma de la presente invención es útil como un material aislante térmico.

Descripción detallada de la invención

"Y/o" significa "y, o alternativamente". Los intervalos incluyen los puntos finales a menos que se indique otra cosa.

15 Los métodos de ensayo se refieren a los métodos de ensayo más recientes con respecto a la fecha de prioridad de este documento, a menos que se indique una fecha junto con el número del método de ensayo como un número de dos dígitos con guion. Las referencias a los métodos de ensayo contienen tanto una referencia a la empresa de ensayos como al número del método de ensayo. Se hace referencia a las organizaciones encargadas de realizar los métodos de ensayo mediante una de las siguientes abreviaturas: ASTM se refiere a ASTM International (anteriormente conocida como Sociedad Americana para Ensayo y Materiales); EN se refiere a Norma Europea; DIN se refiere a Instituto Alemán de Normalización; e ISO se refiere a la Organización Internacional de Normalización.

El sistema de formulación de la presente invención comprende (a) un pre-polímero y (b) un componente de poliéster polioliol.

25 El pre-polímero (a) es un producto de reacción de un isocianato polimérico y un poliéter polioliol. El isocianato polimérico contiene cinco por ciento en peso (% p) o más, preferiblemente 20% en peso o más y al mismo tiempo deseablemente 95% en peso o menos de metileno difenil diisocianato basado en peso total de isocianato polimérico. Determinar el % en peso de metileno difenil diisocianato en el pre-polímero mediante cromatografía líquida de alta presión según la norma ASTM D7252-06(2011)e1.

30 El isocianato polimérico tiene una funcionalidad promedio de 3,0 o menor y es deseablemente 2,0 o mayor. La funcionalidad es una medida del número promedio de funcionalidades -NCO por molécula. Determinar el número promedio de funcionalidades -NCO por molécula según la norma ASTM D7252-06(2011)e1.

Los isocianatos poliméricos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos (incluyendo cicloalifáticos). Los ejemplos de isocianatos poliméricos adecuados incluyen metileno difenil diisocianato (MDI) polimérico y hexametileno diisocianato polimérico.

35 El poliéter polioliol se selecciona deseablemente de un grupo que consiste en polioles primarios que contienen hidroxilo, polioles secundarios que contienen hidroxilo y combinaciones de los mismos. Adicional o alternativamente, el poliéter polioliol contiene deseablemente unidades óxido de alquileo seleccionadas de un grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y combinaciones de los mismos.

40 El poliéter polioliol tiene un peso equivalente de 50 gramos por equivalente (g/eq) o mayor y puede tener un peso equivalente de 100 g/eq o mayor, 150 g/eq o mayor, 200 g/eq o mayor, 250 g/eq o mayor, 300 g/eq o mayor, 350 g/eq o mayor e incluso 400 g/eq o mayor mientras que, al mismo tiempo, generalmente tiene un peso equivalente de 500 g/eq o menor y puede tener un peso equivalente de 450 g/eq o menor, 400 g/eq o menor, 350 g/eq o menor, 300 g/eq o menor e incluso 250 g/eq o menor. Determinar el peso equivalente usando la fórmula I:

$$\text{Peso equivalente} = 56,1 \cdot 1000 / (\text{Número de OH}) \quad (I)$$

45 donde el número de OH se determina según la norma ASTM D 4279-99. En particular, la fórmula I desprecia el peso del ácido del polioliol, que es insignificante y puede omitirse de los cálculos.

50 El poliéter polioliol deseablemente tiene un número de hidroxilo (o "número de OH") de 110 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de polioliol (mg KOH/g) o mayor, preferiblemente 112 mg/KOH/g o mayor y puede ser 120 mg KOH/g o mayor, 150 mg KOH/g o mayor, 175 mg KOH/g o mayor, 200 mg KOH/g o mayor, 500 mg KOH/g o mayor e incluso 750 mg KOH/g o mayor mientras que al mismo tiempo es típicamente 1200 mg KOH/g o menor, preferiblemente 1150 mg KOH/g o menor, más preferiblemente 1122 mg KOH/g o menor, y puede ser 1100 mg KOH/g o menor, 100 mg KOH/g o menor, 750 mg KOH/g o menor, 500 mg KOH/g o menor 250 mg KOH/g o menor e incluso 200 mg/KOH o menor. El número de hidroxilo corresponde a la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos requerida para reaccionar con el ácido acético unido a un gramo acetilado de poliéter polioliol. Determinar los números de OH según la norma ASTM D4274-99.

- 5 El poliéter poliol usado para preparar el pre-polímero deseablemente tiene una funcionalidad promedio de tres o mayor, cuatro o mayor, cinco o mayor, seis o mayor, incluso siete o mayor mientras que al mismo típicamente tiene una funcionalidad promedio de ocho o menor, preferiblemente siete o menor y puede tener una funcionalidad promedio de seis o menor, cinco o menor, cuatro o menos o incluso tres o menor. La funcionalidad promedio de un poliéter poliol se refiere al número promedio de funcionalidad OH por molécula. Determinar la funcionalidad de un poliol según la norma ASTM D4274-99.
- 10 Los poliéter polioles adecuados incluyen aquellos seleccionados de poliéter polioles alifáticos y aromáticos. Los ejemplos de poliéter polioles adecuados incluyen uno o cualquier combinación de más de uno de etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, asimismo (1,2)-propanodiol, (1,3)-propanodiol, (1,3)-butanodiol, (1,4)-butanodiol y (1,6)-hexanodiol e isómeros.
- 15 El poliéter poliol está presente en el pre-polímero a una concentración de uno % en peso o mayor y puede estar presente a una concentración de dos % en peso o mayor, tres % en peso o mayor, cuatro % en peso o mayor, cinco % en peso o mayor, seis % en peso o mayor, siete % en peso o mayor, ocho % en peso o mayor, nueve % en peso o mayor, 10% en peso o mayor, 12% en peso o mayor, 14% en peso o mayor, 16% en peso o mayor, 18% en peso o mayor e incluso 20% en peso o mayor, mientras que al mismo tiempo generalmente está presente a una concentración de 25% en peso o menor y puede estar presente a una concentración de 24% en peso o menor, 23% en peso o menor, 22% en peso o menor, 21% en peso o menor, 20% en peso o menor, 18% en peso o menor, 16% en peso o menor e incluso 14% en peso o menor donde el % en peso respecto al peso total de pre-polímero. Determinar el % en peso de poliéter poliol en el pre-polímero basado en el % en peso de poliéter poliol usado para preparar el pre-polímero con respecto a los otros reaccionantes del pre-polímero.
- 20 El pre-polímero tiene una concentración de -NCO de 15% en peso o mayor, preferiblemente 18% en peso o mayor, más preferiblemente 20% en peso o mayor, incluso más preferiblemente 22% en peso o mayor, y puede ser del 24% en peso o mayor, 26% en peso o mayor, 28% en peso o mayor y al mismo tiempo es de 31% en peso o menor basado en el peso total de pre-polímero. Sorprendentemente, se ha descubierto que cuando el pre-polímero tiene una concentración de -NCO en estos intervalos, la capacidad de aislamiento térmico de la espuma resultante es particularmente alta. Determinar la concentración de -NCO según la norma ASTM D2572.
- 25 El pre-polímero está libre de trímeros de isocianato según se determina por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono-13.
- 30 El componente de poliéster poliol (b) comprende un poliéster poliol. Deseablemente, el poliéster poliol se selecciona de poliéster polioles primarios, poliéster polioles secundarios y combinaciones de los mismos. El poliéster poliol puede contener unidades de óxido de alquileo. Deseablemente, las unidades de óxido de alquileo se seleccionan de un grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y combinaciones de los mismos.
- 35 El poliéster poliol deseablemente tiene un peso equivalente y un número de hidroxilo como se describe para el poliéter poliol usado para preparar el pre-polímero.
- El poliéster poliol deseablemente tiene una funcionalidad promedio de dos o mayor y, al mismo tiempo, de tres o menor. Determinar la funcionalidad promedio del poliéster poliol como se describe para el poliéter poliol del pre-polímero.
- 40 Deseablemente, el poliéster poliol tiene una aromaticidad de 10% en peso o mayor y al mismo tiempo 20% en peso o menor. Determinar la aromaticidad del poliéster poliol como un porcentaje en peso de carbonos aromáticos y sus hidrógenos unidos con respecto al peso total del poliol según se determina por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón.
- Deseablemente, el poliéster poliol es un producto de reacción de ácido tereftálico y glicerol.
- 45 El componente de poliéster poliol comprende también glicol libre a una concentración de 10% en peso o mayor y puede comprender 12% en peso o mayor, 14% en peso o mayor, 16% en peso o mayor, 18% en peso o mayor, 20% en peso o mayor, incluso 22% en peso o mayor y, al mismo tiempo, comprende 25% en peso o menor y puede comprender 24% en peso o menor, 22% en peso o menor, 20% en peso o menor, 18% en peso o menor, 17% en peso o menor, 16% en peso o menor e incluso 14% en peso o menor basado en el peso total del componente poliéster poliol. Determinar la concentración de glicol libre según la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (método como se describe en Kadkin, O. J. Polym. Sci. A, 41, 1120 (2003)).
- 50 Mezclar el pre-polímero (a) y el poliéster poliol (b) juntos para formar una espuma de poliuretano. Mezclar el pre-polímero (a) y el poliéster poliol (b) juntos a una razón tal que produzcan una espuma que tiene un contenido de trimero del 12% en peso o mayor o 22% en peso o menor basado en el peso de polímero total en la espuma y un índice de -NCO de más de 300 y menos de 700.
- 55 Una espuma de poliuretano termoestable común contiene uniones "triméricas", que son una serie de tres uniones entre restos isocianato que forman un anillo. Una espuma de poliuretano termoestable que comprende uniones

5 triméricas puede estar caracterizada por un "contenido de trímeros" (también denominado "porcentaje de trímeros" o "% de trímeros"), que es el porcentaje en peso de restos triméricos con respecto al peso de polímero total. El contenido de trímeros se calcula para una espuma de poliuretano termoestable a partir de sus materiales de partida dividiendo la diferencia entre el número de equivalentes de isocianato y equivalentes reactivos de isocianato en los materiales de partida por la suma de las masas para los materiales de partida de isocianato y la masa de los materiales de partida reactivos con isocianato, multiplicando después la razón por (42) y multiplicando esto después por 100.

El índice de -NCO (o "índice de isocianato") es una medida del exceso de isocianato en la mezcla de reacción. Calcular el índice de -NCO según la fórmula II:

$$\text{Índice de -NCO} = 100 \times (\text{equivalentes de -NCO}) / (\text{equivalentes de hidroxilo}) \quad (\text{II})$$

10 donde "equivalentes de -NCO" es el número total de grupos de -NCO reactivos en todos los componentes de isocianato activos en la mezcla de reacción y "equivalentes de hidroxilo" es el número total de todos los grupos hidroxilo activo en la mezcla de reacción. Un grupo hidroxilo "activo" es un grupo hidroxilo que reacciona con un grupo isocianato. Generalmente, todos los hidroxilos tienden a ser activos excepto los fenol hidroxilos.

15 El sistema de formulación comprende, además, un agente de soplado que se mezcla por separado del pre-polímero (a) y del poliéster polioliol (b) o que se incluye en uno o ambos del pre-polímero (a) y el poliéster polioliol (b). El agente de soplado puede ser cualquiera de los que se usan comúnmente en los sistemas de espuma de poliuretano de dos componentes, aunque contiene menos que cinco por ciento en peso (% en peso), preferiblemente cuatro % en peso o menos y puede contener tres % en peso o menos, dos % en peso o menos o incluso uno % en peso o menos de agua basado en el peso total de agente de soplado. Deseablemente, el agente de soplado es uno cualquiera o cualquier combinación de más de uno seleccionado de un grupo que consiste en agua, isómeros de pentano, 2,2-dimetilbutano e hidrofluoro-olefinas (HFO, o "alquenos fluorados"). Los HFO particularmente deseables incluyen trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233zd) y (z)-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz).

20 El agente de soplado está presente deseablemente a una concentración suficiente para expandir la formulación en la espuma polimérica que tiene una densidad de 24 kilogramos por metro cúbico (kg/m³) o mayor y 48 kg/m³ o menor según se determina conforme a la norma ASTM D1622. Típicamente, esto corresponde a una concentración de agente de soplado en un intervalo de 0,6 a 1,2 moles de agente de soplado por kilogramo de peso del sistema de formulación.

Preparar la espuma polimérica a partir de la formulación de la presente invención, mezclando el pre-polímero, poliéster polioliol y agentes de soplado juntos y permitir que reaccionen. Durante la reacción, el agente de soplado produce gas que expande el polímero de polimerización haciendo que este se expanda en una espuma polimérica.

30 La espuma polimérica de la presente invención es particularmente valiosa como un material aislante térmico. La espuma polimérica tiene un valor de conductividad térmica de 24,0 milivatios por metro*Kelvin (mW/m*K) de 24,0 o menor, preferiblemente 23,5 mW/m*K o menor e incluso más preferiblemente 23,0 mW/m*K o menor.

Ejemplos

Ejemplo comparativo A: Sistema de formulación sin pre-polímero

35 Preparar un lado "A" de un sistema de formulación, consistiendo el lado A en un metilen difenil diisocianato polimérico (PMDI) que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 340 gramos por mol, una funcionalidad de aproximadamente 2,7, un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 134 g/eq y un contenido de -NCO de aproximadamente 31,4% en peso, una viscosidad de 150-220 centipoise a 25 grados Celsius (por ejemplo, PMDI PAPI™ 27; PAPI es una marca comercial de The Dow Chemical Company).

40 Preparar un lado "B" de un sistema de formulación mezclando juntos los componentes identificados en la Tabla 1 en las concentraciones indicadas en la Tabla 1. Las concentraciones se proporcionan en partes en peso.

Tabla 1

Componente	Descripción	Concentración
Poliol 1	Poliéster polioliol producido a partir de ácido tereftálico purificado (37% en peso), glicerina (8% en peso), dietilenglicol (17% en peso) y polietilenglicol de PM 200 (38% en peso), número de hidroxilo = 315 y 16,5% en peso de glicol libre total según se determina por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón.	100
Tensioactivo 1	Polímero tribloque de óxido de polietileno-óxido butileno-óxido de polietileno con 62,3% en peso de unidades de óxido de etileno, un peso equivalente de 3400 g/eq y una viscosidad nominal de 3300 centipoise a 25 grados Celsius (°C). Por ejemplo, VORASURF™ 504 (VORASURF es una marca comercial de The Dow Chemical Company).	4

Componente	Descripción	Concentración
Retardante de llama 1	Diol reactivo basado en bromo que contiene 43% en peso de bromo, densidad relativa de 1,75 y un número de hidroxilo de 160-188. Por ejemplo SAYTEX™ RB-9170 (SAYTEX es una marca comercial de Albemarle Corporation).	28
Retardante de llama 2	Trietilfosfato	26,5
Agente soplado de	Agua desionizada	2
Agente soplado de	Ciclopentano	24,6
Agente soplado de	Isopentano	8,2
Agente soplado de	Dimetilbutano	8,2

- 5 Mezclar 535 partes en peso del lado A con 201,5 partes en peso del lado B de la formulación usando una mezcladora neumática de alta velocidad a 5000 revoluciones por minuto durante 10 segundos en un recipiente de plástico. Añadir al centro de la mezcla, en el recipiente de plástico, 14,5 partes en peso de un catalizador. El catalizador consiste en 27,1% en peso de polietilenglicol (200 gramos por mol de peso molecular), 3,9% en peso de formiato de 2-hidroxipropil trimetil amonio, 34,5% en peso de potasio de 2-etilhexanoato potásico y 34,5% en peso de acetato potásico (por ejemplo, Pel-Cat 9887F disponible en Ele Corporation). Mezclar la formulación durante 10 segundos y verter en una caja de cartón. Dejar que fragüe durante 24 horas tiempo durante el cual se forma espuma y fragua. La espumación y la espuma resultante tienen las características expuestas en la Tabla 2.

Tabla 2

Característica	Valor
Tiempo de formación de crema*	15 segundos
Tiempo de formación de gel**	32 segundos
Densidad (ASTM D1622)	31,7 kilogramos por metro cúbico (kg/m ³)
Conductividad térmica (ASTM C518)	24,1 milivatios por metro*Kelvin (mW/m*K)
* Tiempo de formación de crema es el tiempo entre que los componentes se mezclan y cuando las burbujas aparecen por primera vez según se determina conforme a la norma ASTM D7487.	
** Tiempo de formación de gel es el tiempo en el que pueden retirarse agujones de material pegajoso de la superficie de la espuma cuando la superficie la toca el borde de un depresor de lengua o un implemento similar	

- 10 El Ejemplo Comparativo A revela que la formulación de espuma que no incluye un pre-polímero de PMDI consigue un valor de conductividad térmica mayor que 24 milivatios por metro * Kelvin (mW/m*K).

Ejemplos 1-4: Uso del pre-polímero

Síntesis del pre-polímero. Preparar cuatro pre-polímeros de PMDI diferentes usando el siguiente procedimiento y las formulaciones en la Tabla 3 para conseguir los pre-polímeros con las propiedades también descritas en la Tabla 3.

15

Tabla 3

Pre-polímero	Poliol	PMDI	Masa de Polioli (g)	Masa de PMDI (g)	% en peso NCO	% en peso de MDI monomérico
PP1	Poliol 1	(el del Ej. Comp A)	80,7	2919,3	29,7	38,4
PP2	Poliol 2	(el del Ej. Comp A)	84,6	2915,4	30,1	42,7
PP3	Poliol 3	(el del Ej. Comp A)	76,2	2923,8	29,8	41,1
PP4	Poliol 4	(el del Ej. Comp A)	55	2945	29,8	37,1

La Tabla 4 proporciona una descripción de los diversos polioles para preparar los pre-polímeros. "F" se refiere a la funcionalidad. El peso equivalente ("PE") está en gramos por equivalente.

Tabla 4

Poliol	Descripción	F	PE
Poliol 1	Poliéster poliol producido a partir de ácido tereftálico purificado (37% en peso), glicerina (8% en peso), dietilenglicol (17% en peso) y polietilenglicol de PM 200 (38% en peso). El poliéster poliol tiene un número de hidroxilo = 315 y 16,5% en peso de glicol libre total según se determina por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón	2,4	178
Poliol 2	Un poliol de 7 funcionalidades iniciado en sacarosa/glicerina, peso equivalente de aproximadamente 200 g/eq, número de OH de 280 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número de 1402 g/mol. El poliol experimenta extensión de cadena usando óxido de etileno y óxido de propileno (poliol EO-PO) y tiene un promedio de aproximadamente 25,6% en peso de unidades de óxido de etileno basado en el peso molecular. Por ejemplo el poliol VORANOL™ 280 (VORANOL es una marca comercial de The Dow Chemical Company).	7	200
Poliol 3	Un poliol de 4,5 funcionalidades iniciado en sacarosa/glicerina, peso equivalente de aproximadamente 155 g/eq, número de OH de 360 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 697 g/mol. El poliol experimenta extensión de cadena usando óxido de propileno (poliol PO). Por ejemplo el poliol VORANOL 360 de The Dow Chemical Company.	4,5	155
Poliol 4	Un poliol trifuncional iniciado en glicerina, peso equivalente de aproximadamente 85 g/eq, número de OH de 660 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número de aproximadamente 250 g/mol. El poliol experimenta extensión de cadena usando óxido de propileno (poliol PO). Por ejemplo, VORANOL 225 de The Dow Chemical Company.	3	85

5 Preparar el pre-polímero en un matraz de vidrio de tres bocas bajo una capa de nitrógeno seco. En el matraz, añadir el PMDI al matraz. Calentar a 80 grados Celsius (°C). Mientras se agita, añadir lentamente el poliol y permitir que la reacción se desarrolle durante cuatro horas. Caracterizar los productos de reacción para el porcentaje de -NCO usando valoración y viscosidad.

10 Preparación de espuma. Preparar una espuma polimérica de la misma manera que el Ejemplo Comparativo A excepto que se usan las formulaciones identificadas a continuación para cada uno de los siguientes ejemplos. Se proporciona también a continuación las características de la espuma y la espumación para cada una de las espumas de Ejemplo.

15 *Ejemplo 1.* El lado A son 443,7 partes en peso del pre-polímero PP2. El lado B es una mezcla de 70,42 partes en peso del Polioliol 1, 2,82 partes en peso del Tensioactivo 1, 19,75 partes en peso del Retardante de Llama 1, 18,84 partes en peso del Retardante de Llama 2, 1,62 partes en peso de agua y 35,78 partes en peso de un agente de soplado que consiste en 20% en peso de isopentano, 3% en peso de n-pentano, 19% en peso de 2,2-dimetilbutano y 58% en peso de ciclopentano. Para el catalizador usar 15,65 partes en peso de una composición de catalizador que consiste en 2,43% en peso de trietilen diamina, 26,82% en peso de polietilenglicol (peso molecular de 200 g/mol), 2,57% en peso de formiato de 2-hidroxiopropil trimetil amonio, 34,09% en peso de 2-etil hexanoato de potasio y 34,09% en peso de acetato de potasio. ("Catalizador 1", por ejemplo Pel-Cat 9887E). En la Tabla 5 se dan las características de espumación y de la espuma resultante.

20 *Ejemplo 2.* El lado A son 440,1 partes en peso del pre-polímero preparado con el Polioliol 3. El lado B es una mezcla de 70,42 partes en peso del polioliol 1, 2,82 partes en peso del Tensioactivo 1, 19,72 partes en peso del Retardante de Llama 1, 18,66 partes en peso del Retardante de Llama 2, 1,57 partes en peso de agua y 36,24 partes en peso de agente de soplado que consiste en 20% en peso de isopentano, 3% en peso de n-pentano, 19% en peso de 2,2-dimetilbutano y 58% en peso de ciclopentano. Para el catalizador usar 15,65 partes en peso del Catalizador 1. En la Tabla 5 se dan las características de espumación y de la espuma resultante.

30 *Ejemplo 3.* El lado A son 441,18 partes en peso del pre-polímero preparado con el Polioliol 4. El lado B es una mezcla de 71,77 partes en peso del polioliol Dow IP9005, 2,87 partes en peso del Tensioactivo 1, 20,09 partes en peso del Retardante de Llama 1, 19,02 partes en peso del Retardante de Llama 2, 1,44 partes en peso de agua y 32,96 partes en peso de un agente de soplado que consiste en 20% en peso de isopentano, 3% en peso de n-pentano, 19% en peso de 2,2-dimetilbutano y 58% en peso de ciclopentano. Para el catalizador usar 17,11 partes en peso del Catalizador 1. En la Tabla 5 se dan las características de espumación y de la espuma resultante.

35 *Ejemplo 4.* El lado A son 430,81 partes en peso del pre-polímero preparado con el Polioliol 1. El lado B es una mezcla de 77,04 partes en peso del polioliol 1, 3,08 partes en peso del Tensioactivo 1, 21,57 partes en peso del Retardante de Llama 1, 20,41 partes en peso del Retardante de Llama 2, 1,54 partes en peso de agua y 34,29 partes en peso de un agente de soplado que consiste en 20% en peso de isopentano, 3% en peso de n-pentano, 19% en peso de 2,2-

ES 2 770 854 T3

dimetilbutano y 58% en peso de ciclopentano. Para el catalizador usar 14,17 partes en peso del Catalizador 1. En la Tabla 5 se dan las características de espumación y de la espuma resultante.

Tabla 5

Característica	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Tiempo de formación de crema	15 segundos	16 segundos	14 segundos	14 segundos
Tiempo de formación de gel	33 segundos	34 segundos	31 segundos	31 segundos
Densidad (ASTM D1622)	31 kg/m ³	31,5 kg/m ³	31 kg/m ³	30,8 kg/m ³
Poliéster poliol (% en peso de la formulación)	11,6	11,6	11,8	12,8
Índice de NCO	404	386	394	385
Trímero (% en peso de la formulación)	18,4	18,8	18,7	18,1
Conductividad térmica (ASTM C518)	22,7 mW/m*K	22,6 mW/m*K	23,0 mW/m*K	23,0 mW/m*K

5 Los datos en la Tabla 5 revelan que la espuma preparada usando el pre-polímero consigue valores de conductividad térmica por debajo de 24,0 mW/m*K, incluso 23,5 mW/m*K o menor, e incluso 23,0 mW/m*K o menor. A diferencia de ello, la Tabla 2 revela que una espuma similar hecha sin usar el pre-polímero solo consigue valores de conductividad térmica mayores que 24,0 mW/m*K.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de formulación que comprende:

(a) un pre-polímero que es un producto de reacción de un isocianato polimérico y un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad promedio de tres o mayor y ocho o menor, donde:

5 (i) el isocianato polimérico contiene cinco por ciento en peso o mayor de metilen difenil diisocianato basado en el peso total de isocianato polimérico;

(ii) el isocianato polimérico tiene una funcionalidad de 3,0 o menor;

(iii) el poliéter polioliol está presente en el pre-polímero a una concentración de uno por ciento en peso o mayor y 25 por ciento en peso o menor basado en el peso total de pre-polímero;

10 (iv) el polioliol tiene un peso equivalente de 50 o más y 500 o menos gramos por equivalente;

(v) la concentración de -NCO del pre-polímero es de 15 por ciento en peso o mayor y 31 por ciento en peso o menor basado en el peso total de pre-polímero según se determina conforme a la norma ASTM D2572;

(vi) el pre-polímero está libre de trímeros de isocianato según se determina por espectroscopia de resonancia magnética nuclear; y

15 (b) un componente poliéster polioliol que comprende 10 por ciento en peso o mayor y 25 por ciento en peso o menor de glicol libre basado en el peso total del componente poliéster polioliol y siendo el resto poliéster polioliol; y

(c) un agente de soplado que contiene menos que cinco por ciento en peso de agua basado en el peso total de agente de soplado;

20 donde la razón de pre-polímero y poliéster polioliol es tal que, cuando se mezclan juntos, da como resultado una espuma que tiene un contenido de trímero de 12 por ciento en peso o mayor y 22 por ciento en peso o menor, basado en el peso total de polímero en la espuma, y un índice de -NCO de mayor que 300 y menor que 700.

2. El sistema de formulación de la reivindicación 1, donde el agente de soplado se selecciona de un grupo que consiste en agua, isómeros de pentano, 2,2-dimetilbutano e hidrofluoro-olefinas.

25 3. El sistema de formulación de cualquier reivindicación anterior, donde el poliéster polioliol es un producto de reacción de ácido tereftálico y glicerol.

4. Un método que comprende mezclar juntos el pre-polímero, el poliéster polioliol y el agente de soplado de la reivindicación 1 para producir una espuma polimérica.

30 5. El método de la reivindicación 4, donde la concentración de agente de soplado es suficiente para producir una espuma polimérica que tiene una densidad de 24 kilogramos por metro cúbico o mayor y 48 kilogramos por metro cúbico o menor, según se determina conforme a la norma ASTM D1622.

6. El método de la reivindicación 4 o 5, donde el agente de soplado se selecciona del grupo que consiste en agua e isómeros de pentano.

35 7. Una espuma de poliisocianurato que comprende el producto de reacción del sistema de formulación de la reivindicación 1, en donde la espuma tiene una densidad de 24 kilogramos por metro cúbico o mayor y 48 kilogramos por metro cúbico o menor, según se determina conforme a la norma ASTM 1622.