

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 783**

51 Int. Cl.:

C08J 9/12 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

B29C 44/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2014 PCT/CN2014/071239**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15109488**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2014 E 14879678 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3097146**

54 Título: **Espuma rígida de poliuretano con tamaño de celda pequeño**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2020

73 Titular/es:
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)

72 Inventor/es:
BERTUCELLI, LUIGI;
PARENTI, VANNI;
LI, DACHAO;
LIU, WEI;
CHAI, NING;
WANG, BEILEI;
CHEN, CHENG;
GUO, HONG FEI;
CHEN, JING;
YIN, YIGE;
COSTEUX, STEPHANE y
SMITH, BILLY G.

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

ES 2 774 783 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 rígida de poliuretano con tamaño de celda pequeño

Campo técnico

5 La presente divulgación se refiere generalmente a espuma de poliuretano y, más particularmente, a espuma rígida de poliuretano con tamaño de celda pequeño.

Antecedentes

10 El uso de espuma rígida de poliuretano (PU) está muy extendido en la industria de electrodomésticos y de la construcción por sus excelentes propiedades de aislamiento térmico. Uno de los objetivos de los fabricantes de electrodomésticos es el uso de espuma rígida de PU con capacidad de aislamiento térmico mejorada. Se sabe que la conductividad térmica (λ) de la espuma rígida de PU se atribuye al menos a la conducción de calor a través del gas contenido en la espuma rígida de PU (conductividad gaseosa), conducción a través de la estructura sólida de la espuma rígida de PU (conductividad sólida) y a la transferencia de calor radiante de la espuma rígida de PU. En las espumas rígidas de PU convencionales, utilizadas en electrodomésticos, la conductividad gaseosa representa alrededor de 60-70 % del valor total de λ . Uno de los métodos convencionales para minimizar la conductividad gaseosa consiste en utilizar ciertos tipos de agentes de soplado, tales como hidroclorofluorocarburos (HCFC, por ejemplo, HCFC141b), hidrofluorocarburos (por ejemplo, HFC245fa), hidrofluorolefinas (HFO), hidrocarburos (por ejemplo, c-pentano) y mezclas de éstos en la producción de espumas rígidas de PU. Sin embargo, se sabe que algunos de estos gases tienen potencial de agotamiento del ozono (ODP, por sus siglas en inglés) y potencial de calentamiento atmosférico (GWP, por sus siglas en inglés).

20 Otra propuesta para minimizar la conductividad gaseosa consiste en limitar el número de colisiones de intercambio de energía entre las moléculas de gas en las celdas de la espuma rígida de PU. Minimizar el número de colisiones entre las moléculas de gas en las celdas puede reducir eficazmente la conductividad gaseosa sin utilizar HCFC, HFC, HFO o hidrocarburos. Para lograr este resultado, el tamaño de las celdas de la espuma rígida de PU debe ser cercano o menor que el recorrido libre medio de las moléculas de gas entre colisiones. Esto se conoce como "efecto Knudsen" y se puede conseguir bien reduciendo el tamaño de las celdas, bien reduciendo la presión de gas dentro de las celdas, o ambos.

30 Sin embargo, los métodos de espumado utilizados con las espumas rígidas de PU no logran fácilmente tamaños de celdas menores que aproximadamente 180 micrómetros (μm). Para tales espumas, se necesitan aplicar grandes vacíos (< 1 mbar, a menudo < 0.1 mbar) para conseguir condiciones que logren que el efecto Knudsen se vuelva significativo. Por tanto, se necesitan espumas rígidas de PU con celdas pequeñas que puedan conseguir valores de conductividad térmica bajos (por ejemplo, menores que 18 mW/m-K) sin la necesidad de vacíos muy grandes o el uso de gases con ODP o GWP.

35 El documento US2012245243 describe un proceso para producir una espuma de poliuretano, en el que el agente de soplado está en estado supercrítico o casi-crítico. Se introduce una mezcla de reacción en un molde cerrado, donde el molde cerrado se ha configurado de tal manera que se pueda modificar su volumen interno y/o la presión que permanece en su interior tras introducir la mezcla por medio de influencias externas. Se dice que, mediante la selección del tensioactivo, se pueden conseguir microemulsiones del agente de soplado en la fase de polioli.

40 El documento DE102011050013 divulga una espuma de poliuretano obtenida haciendo reaccionar una mezcla que comprende: A) un compuesto reactivo con isocianato; B) un agente de soplado seleccionado entre el grupo que comprende hidrocarburos C_1 a C_6 lineales, ramificados o cíclicos, hidrofluorocarburos de C_1 a C_6 lineales, ramificados o cíclicos, N_2 , O_2 , argón y/o CO_2 , en donde el agente de soplado B) está en estado supercrítico o casi-crítico; C) un poliisocianato. El compuesto A) reactivo con isocianato comprende una parte hidrofóbica y tiene una parte hidrofílica y una funcionalidad hidroxilo media mayor que 1. La parte hidrofóbica conta de una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada que tiene al menos 6 átomos de carbono y la parte hidrofílica comprende unidades de óxido de alquileo y/o unidades de éster.

Compendio

50 La presente divulgación proporciona una espuma rígida de poliuretano (PU) con un tamaño de celda lo suficientemente pequeño para lograr posiblemente valores de conductividad térmica bajos (por ejemplo, menores que 18 mW/m-K y preferiblemente menores que 16 mW/m-K), sin precisar un gran vacío ni el uso de gases que podrían contribuir al GWP o VOC. La espuma rígida de PU se prepara mediante un método que incluye el uso de dióxido de carbono (CO_2), para proporcionar una presión a un primer valor predeterminado, en una mezcla de polioli que incluye un polioli, un catalizador y un tensioactivo; mantener la presión en un primer valor predeterminado durante un primer tiempo predeterminado; mezclar un isocianato con la mezcla de polioli para formar una mezcla de reacción de poliuretano; mantener opcionalmente la presión en la mezcla de reacción de poliuretano en el primer valor predeterminado durante un segundo tiempo predeterminado; incrementar la presión de la mezcla de reacción de poliuretano desde el primer valor predeterminado hasta un segundo valor predeterminado mayor que el primer valor predeterminado; y liberar la mezcla de reacción de poliuretano a una velocidad de despresurización predeterminada, desde la presión tras un

tercer tiempo predeterminado, para preparar la espuma rígida de PU, donde el tercer tiempo predeterminado es menor que 30 minutos.

5 Mantener la presión en el primer valor predeterminado utilizando CO₂, durante el primer tiempo predeterminado, permite que aumente el contenido de CO₂ de la mezcla de polioliol. Por ejemplo, mantener opcionalmente la presión en la mezcla de reacción de poliuretano en el primer valor predeterminado durante el segundo tiempo predeterminado utilizando CO₂ incrementa el contenido de dióxido de carbono de la mezcla de reacción de poliuretano hasta un valor de al menos 20 por ciento en peso (hasta el valor de saturación), basado en el peso total de la mezcla de polioliol tras el primer tiempo predeterminado.

10 El CO₂ utilizado para proporcionar, mantener y/o aumentar la presión puede incluir usar CO₂ en estado subcrítico o supercrítico, como se ha discutido en la presente divulgación. Por ejemplo, el primer valor predeterminado de la presión puede ser de 5 a 10 MPa a una temperatura de 40 °C a 80 °C. Las combinaciones específicas de estas temperaturas y presiones para el CO₂ permiten que el CO₂ utilizado para proporcionar y/o mantener la presión en el primer valor predeterminado esté en estado subcrítico o supercrítico. Otro ejemplo adicional es que el segundo valor predeterminado de la presión puede ser mayor que 10 MPa a 15 MPa a una temperatura entre 40 °C y 80 °C. Esta combinación de temperaturas y presiones para el CO₂ permiten que el CO₂ utilizado para incrementar la presión en la mezcla de reacción de poliuretano desde el primer valor predeterminado hasta el segundo valor predeterminado mayor que el primer valor predeterminado esté en estado supercrítico.

20 Cada polioliol, utilizado en la mezcla de polioliol, se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un poliéter polioliol, un poliéster polioliol o una combinación de los mismos. El isocianato se puede escoger entre el grupo que consiste en un isocianato alifático, un isocianato cicloalifático, un isocianato aromático, un prepolímero de poliisocianato o una combinación de éstos. Mezclar el isocianato con la mezcla de polioliol para formar la mezcla de reacción de poliuretano puede proporcionar una relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo mayor que 1 a 1.

25 La liberación de la mezcla de reacción de poliuretano, a la velocidad de despresurización predeterminada desde la presión tras el tercer tiempo predeterminado, para preparar la espuma rígida de PU, se puede realizar preferiblemente a la velocidad de despresurización predeterminada de al menos 350 MPa/s. También son posibles otras velocidades de despresurización predeterminadas (por ejemplo, entre 350 y 400 MPa/s).

30 El método de la presente divulgación se puede llevar a cabo en un único recipiente en un proceso discontinuo. Alternativamente, el método de la presente divulgación se puede llevar a cabo en dos o más recipientes. Cuando se utilizan dos o más recipientes, el método se puede realizar en un proceso discontinuo, semi-discontinuo o continuo, como se ha discutido en la presente divulgación.

35 La espuma rígida de PU producida mediante el método de la presente divulgación puede tener un tamaño de celda medio en número no mayor que 10 micrómetros (µm). La espuma rígida de PU de la presente divulgación puede tener también una densidad de reticulación de 1.0 a 3.0 y un peso molecular medio en peso (Mw) por reticulación de 300 a 900.

35 Descripción detallada

Definiciones

40 Como se usa en la presente memoria, "espuma rígida de poliuretano (PU)" es una espuma de PU que tiene una región elástica en la que la deformación es casi proporcional a la tensión; que, cuando se comprime por encima de su límite elástico, se aplasta la estructura de sus celdas; donde se pueden obtener valores de resistencia a la compresión de 10 a 280 kPa (1.45 – 40.6 psi) utilizando espumas rígidas de PU con una densidad de al menos 40 kg/m³. Además, el módulo elástico, la resistencia al cizallamiento, la resistencia a la flexión y la resistencia a la tracción aumentan con la densidad.

Como se usa en la presente memoria, "tamaño de celda medio en número" se calcula utilizando la ecuación siguiente:

$$D = \frac{\sum d_i n_i}{\sum n_i}$$

45 donde n_i es el número de celdas con un diámetro d_i equivalente al perímetro.

La espuma rígida de PU puede caracterizarse por presentar un peso molecular calculado por reticulación. El peso molecular calculado por reticulación (Mcr) tiene en cuenta la funcionalidad (número de grupos isocianato o de grupos reactivos a isocianato por molécula) y el peso equivalente de los compuestos de poliisocianato y de aquellos compuestos reactivos a isocianato junto con el índice de isocianato, de la forma siguiente:

50 Densidad de Reticulación = 1000/Mc

$$Mc = \frac{W_{pol} + W_{iso}}{\frac{W_{pol} (F_{pol}-2)}{E_{pol} \times F_{pol}} + \frac{W_{iso,esteq} (F_{iso}-2)}{E_{iso} \times F_{iso}} + \frac{W_{iso,exc} (F_{iso}-1)}{E_{iso} (F_{iso}+1)}}$$

donde W_{pol} es el peso del polioli; W_{iso} es el peso del isocianato; $W_{iso,esteq}$ es el peso de la cantidad estequiométrica de isocianato en gramos; $W_{iso,exc}$ es el peso del isocianato que excede la cantidad estequiométrica; iso es isocianato; pol es polioli; F es la funcionalidad media numérica de los componentes; y E es el peso equivalente de los componentes.

- 5 Como se usa en la presente memoria, “porosidad” se define como una medida de los huecos (es decir, “vacíos”) en un material, y es una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total, entre 0 y 1, o como un porcentaje entre 0 y 100%. La porosidad se determina utilizando la norma ASTM D792-00 o la norma EN ISO 845.

10 Como se usa en la presente memoria, “saturación” del dióxido de carbono se define como un porcentaje en peso del CO_2 que se ha disuelto en una disolución (por ejemplo, la mezcla de polioli y/o la mezcla de reacción de poliuretano) en comparación con el nivel de saturación en equilibrio, y se mide utilizando la suspensión magnética en equilibrio.

Como se usa en la presente memoria, “celda abierta” de la espuma rígida de PU se define como la celda que no está cerrada completamente y que interconecta directa o indirectamente con otras celdas, y se mide de acuerdo con la norma ASTM D2856.

15 Como se usa en la presente memoria, “celda cerrada” de la espuma rígida de PU se define como la celda que está cerrada completamente y que no se conecta con ninguna otra celda, y se mide de acuerdo con la norma ASTM D2856.

Como se usa en la presente memoria, dióxido de carbono en “estado subcrítico” se define como dióxido de carbono bajo una presión no menor que 5 megapascales (MPa) o mayor que la presión crítica de 7.3 MPa para una temperatura de al menos 0 °C.

20 Como se usa en la presente memoria, dióxido de carbono en “estado supercrítico” se define como el CO_2 bajo una presión de al menos la presión crítica de 7.3 MPa y una temperatura de al menos la temperatura crítica de 31.3 °C.

25 Las realizaciones de la presente divulgación pueden proporcionar una espuma rígida de poliuretano (PU) con un tamaño de celda medio en número no mayor que 10 micrómetros (μm) y una porosidad no menor que 85%. Las realizaciones de la presente divulgación pueden proporcionar también un método para producir la espuma rígida de PU con un tamaño de celda medio en número no mayor que 10 μm y una porosidad no menor que 85%. El método para producir espuma rígida de PU utiliza dióxido de carbono (CO_2) como agente de soplado. Contrariamente a otros agentes de soplado, como los clorofluorocarburos o los fluorocarburos, el CO_2 es un agente de soplado físico sostenible ambientalmente exento de ODP y con GWP insignificante.

30 Una de las dificultades del uso de CO_2 como agente de soplado en la obtención de espuma rígida de PU es la influencia significativa que el CO_2 puede tener en la cinética de reacción del PU. Por ejemplo, los métodos de espumado del PU, que utilizan altas concentraciones de CO_2 en operaciones de espumado de una sola etapa, pueden frenar la reacción del PU de tal manera que la polimerización y el espumado no se pueden separar de forma eficaz. Esto conlleva muchas dificultades en el diseño y el control del proceso. También produce una espuma de PU con una distribución bimodal del tamaño de celda, lo que no es deseable. La presente divulgación proporciona un proceso de presurización del CO_2 en dos etapas, como se ha discutido en la presente memoria, que puede proporcionar una espuma rígida de PU con lo que podría considerarse una distribución unimodal del tamaño de celda. La presente divulgación separa también al menos parcialmente los procesos de polimerización y de espumado, lo que permite que se desarrolle el peso molecular del PU antes de formar la espuma rígida de PU, de tal forma que el tamaño de celda y la porosidad de la espuma rígida de PU puedan alcanzar un tamaño de celda medio en número no mayor que 10 μm y una porosidad no menor que 85%.

40 Preferiblemente, el tamaño de celda medio en número de la espuma rígida de PU de la presente divulgación no debe ser mayor que 10 μm , lo que permitiría que se produjese el efecto Knudsen a presiones mayores que 1 milibar (mbar), o incluso mayores que 10mbar. Asimismo, el método para producir la espuma rígida de PU de la presente divulgación utiliza preferiblemente dióxido de carbono supercrítico (CO_{2sc}) como agente de soplado, lo que puede reducir el coste y ayudar a proteger el medio ambiente.

45 El método de la presente divulgación incluye un proceso de presurización de CO_2 en dos etapas para formar la espuma rígida de PU. Durante la primera etapa, del proceso de presurización del CO_2 en dos etapas, el método incluye utilizar CO_2 para proporcionar una presión a un primer valor predeterminado en una mezcla de polioli. La mezcla de polioli incluye un polioli, un catalizador y un tensioactivo. La mezcla de polioli puede incluir también uno o más compuestos adicionales, como se ha discutido en la presente memoria. El CO_2 , utilizado para proporcionar la presión a un primer valor predeterminado en una mezcla de polioli, puede encontrarse en estado subcrítico o supercrítico. La presión al primer valor predeterminado se mantiene durante un tiempo predeterminado. Mantener la presión en el primer valor predeterminado en la mezcla de polioli se puede realizar con CO_2 . Por ejemplo, se puede suministrar CO_2 a un recipiente (por ejemplo, inyectándolo en el recipiente) que contenga la mezcla de polioli a fin de mantener la presión en el primer valor predeterminado. Alternativamente, se puede reducir el volumen del espacio superior que contiene el CO_2 por encima de la mezcla de polioli manteniendo, de esta forma, la presión en el primer valor predeterminado en la mezcla de polioli. Mantener la presión en el primer valor predeterminado durante el tiempo predeterminado aumenta el contenido de CO_2 de la mezcla de polioli.

Se mezcla un isocianato con la mezcla de polioli para formar una mezcla de reacción de poliuretano. La presión de la mezcla de reacción de poliuretano se mantiene también opcionalmente en el primer valor predeterminado durante un segundo tiempo predeterminado. Se puede mantener la presión de la mezcla de reacción de poliuretano, en el primer valor predeterminado durante un segundo tiempo predeterminado, como se ha descrito anteriormente para el primer tiempo predeterminado. Durante el segundo tiempo predeterminado, si se utiliza, el isocianato y la mezcla de polioli en la mezcla de reacción de poliuretano empiezan a reaccionar con la presión del CO₂ al primer valor predeterminado. Asimismo, mantener opcionalmente la presión en el primer valor predeterminado durante el segundo tiempo predeterminado puede incrementar el contenido de CO₂ de la mezcla de reacción de poliuretano hasta un valor de al menos 20 por ciento en peso basado (hasta el valor de saturación) en el peso total de la mezcla de polioli tras el primer tiempo predeterminado.

Tras el segundo tiempo predeterminado (si se utiliza), se aumenta la presión de la mezcla de reacción de poliuretano desde el primer valor predeterminado hasta un segundo valor predeterminado mayor que el primer valor predeterminado. Los cambios de presión desde el primer valor predeterminado hasta un segundo valor predeterminado se pueden realizar de manera gradual o con control de velocidad a lo largo de un periodo de tiempo predeterminado (por ejemplo, teniéndose un perfil de cambio de presión a una rampa o curva). El aumento de presión de la mezcla de reacción de poliuretano desde el primer valor predeterminado hasta el segundo valor predeterminado se puede realizar como se ha descrito antes para el primer tiempo predeterminado. Por tanto, por ejemplo, se puede añadir CO₂ a un recipiente (por ejemplo, bombeándolo en el recipiente), que contiene la mezcla de reacción de poliuretano, para incrementar la presión desde el primer valor predeterminado hasta el segundo valor predeterminado. Alternativamente, se puede reducir el volumen de un espacio superior que contiene CO₂ por encima de la mezcla de reacción de poliuretano, aumentando por consiguiente la presión desde el primer valor predeterminado hasta el segundo valor predeterminado.

El aumento de la presión desde el primer valor predeterminado hasta el segundo valor predeterminado inicia la segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas. Durante esta segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas el isocianato continúa reaccionando con la mezcla de polioli en la mezcla de reacción de poliuretano, bajo la presurización de CO₂ en un segundo valor predeterminado durante un tercer tiempo predeterminado, donde el tercer tiempo predeterminado es menor que 30 minutos. Tras un tercer tiempo predeterminado se libera la mezcla de reacción de poliuretano a una velocidad de despresurización predeterminada desde la presión para preparar la espuma rígida de PU.

En comparación con el proceso de espumado convencional de PU, un proceso de espumado con CO₂ supercrítico en una etapa (sin ninguna segunda etapa del proceso de presurización de CO₂) puede reducir el tamaño de las celdas, pero la porosidad es menor que 80% y dicho tamaño de celda presenta una distribución bimodal. No obstante, utilizando el proceso de presurización de CO₂ en dos etapas de la presente divulgación, se pueden producir con éxito espumas rígidas de PU con un tamaño de celda medio en número no mayor que 10 µm y una porosidad no menor que 85%. También es posible, pero menos preferible, producir espumas rígidas de PU con tamaños de celda medios en número mayores que 10 µm y/o con porosidades menores que 90%. Por ejemplo, se puede formar la espuma rígida de PU de la presente divulgación con una porosidad no menor que 80%. Alternativamente, se puede formar la espuma rígida de PU de la presente divulgación con una porosidad no menor que 70%.

La espuma rígida de PU, formada durante el proceso de presurización de CO₂ en dos etapas, puede presentar también una densidad de reticulación entre 1.0 y 3.0 y un peso molecular medio en peso (Mw) por reticulación de 300 a 900. En una realización preferida, la espuma rígida de PU de la presente divulgación presenta un Mw por reticulación de 400 a 900. En una realización preferida, la espuma rígida de PU de la presente divulgación presenta una densidad de reticulación entre 1.15 y 3.0. En otra realización preferida, la espuma rígida de PU de la presente divulgación presenta una densidad de reticulación entre 1.5 y 2.5. Se ha descubierto que la densidad de reticulación influye significativamente en el tamaño de celda medio en número de la espuma rígida de PU. Por ejemplo, cuando la densidad de reticulación de la espuma rígida de PU oscila entre 2.98 y 1.76, el tamaño de celda medio en número de la espuma rígida de PU oscila entre 40 µm y 5-8 µm. De esta forma, se puede reducir eficazmente el tamaño de celda medio en número modificando la densidad de reticulación de la espuma rígida de PU.

Preferiblemente, la espuma rígida de PU formada durante este proceso de presurización de CO₂ en dos etapas también tiene una porosidad no menor que 85 por ciento. También es posible, si se desea, producir una espuma rígida de PU, formada durante el proceso de presurización de CO₂ en dos etapas, con una porosidad menor que 90 por ciento. Según algunas realizaciones, la espuma rígida de PU puede presentar un porcentaje de volumen de celdas cerradas no mayor que 35 por ciento basado en todas las celdas en la espuma rígida de PU. La espuma rígida de PU puede presentar también un porcentaje de celdas abiertas que se puede ajustar desde menor que 35 por ciento (%) hasta mayor que 95% basado en todas las celdas en la espuma rígida de PU. Por tanto, la espuma rígida de PU de la presente divulgación puede presentar un contenido de volumen de celdas abiertas de al menos 35% basado en todas las celdas en la espuma rígida de PU. La espuma rígida de PU de la presente divulgación puede tener preferiblemente un contenido de volumen de celdas abiertas del 35% al 95% basado en todas las celdas en la espuma rígida de PU. Estos valores de porcentaje se pueden determinar utilizando la norma ASTM D2856, como se mencionó anteriormente.

El método para preparar la espuma rígida de PU de la presente divulgación se puede realizar en un proceso discontinuo usando un único recipiente. Alternativamente, el método para preparar la espuma rígida de PU de la

presente divulgación se puede llevar a cabo en dos o más recipientes, utilizando un proceso discontinuo, semi-discontinuo o continuo. Por ejemplo, en el caso del proceso que utiliza un único recipiente (por ejemplo, un proceso discontinuo), la primera etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas, puede incluir utilizar CO₂ para proporcionar una presión a un primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol del recipiente. Durante esta primera etapa, si está presente un ambiente gaseoso por encima de la mezcla de polioliol del recipiente (por ejemplo, si hay presente un espacio superior), se puede purgar con CO₂ antes de usar el CO₂ para proporcionar la presión al primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol. La purga con CO₂ puede ayudar a retirar vapor de agua, oxígeno y otros gases del espacio superior del recipiente. El CO₂ utilizado para proporcionar la presión al primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol en el recipiente, puede estar en estado subcrítico o supercrítico, como se ha discutido en la presente divulgación. La presión al primer valor predeterminado se mantiene dentro del recipiente, como se ha discutido en la presente divulgación (por ejemplo, utilizando CO₂ en estado subcrítico o estado supercrítico) durante el primer tiempo predeterminado para aumentar el contenido de CO₂ de la mezcla de polioliol.

La cantidad de CO₂ disuelto en la mezcla de polioliol se calcula mediante modelación y se utiliza para estimar el tiempo necesario para obtener un cierto grado de saturación de CO₂ en la mezcla de polioliol bajo determinadas condiciones de temperatura y presión. En otras palabras, se puede estimar el CO₂ disuelto en el polioliol de la mezcla de polioliol mediante software de modelación que, a su vez, puede proporcionar estimaciones del tiempo necesario, a una temperatura y presión de CO₂ determinadas, para obtener el grado deseado de saturación de CO₂ en la mezcla de polioliol. La cantidad exacta de tiempo para el primer tiempo predeterminado puede depender del equipamiento específico utilizado y depende en gran medida del área de contacto entre la fase líquida de la mezcla de polioliol y la fase del CO₂ y el equipamiento para la mezcla, si lo hubiera, que se utilice. Preferiblemente, el primer tiempo predeterminado se mantiene a un mínimo para mejorar las tasas de producción. Por ejemplo, el primer tiempo predeterminado puede ser preferiblemente entre 30 segundos (s) y 300 s. Se aprecia, sin embargo, que los valores del primer tiempo predeterminado pueden ser más cortos de 30 s o más largos de 300 s. Por ejemplo, sería posible mantener la mezcla de polioliol en la presión al primer valor predeterminado durante horas o incluso días, si se desea, sin que surja ninguna cuestión previsible en el método utilizado para preparar la espuma rígida de PU.

Uno de los objetivos de proporcionar la presión al primer valor predeterminado es disolver CO₂ en la mezcla de polioliol. Si se disuelve CO₂ en la mezcla de polioliol se ayuda a modificar la cinética de reacción de la reacción de poliuretano, una vez se añade isocianato a la mezcla de polioliol. Preferiblemente, la cantidad de CO₂ presente en la mezcla de polioliol se debe encontrar en estado de saturación completa para la temperatura y presión dadas. De esta forma, se puede formar y almacenar una mezcla de polioliol con una cantidad de CO₂ saturado para mezclarse con el isocianato, como se ha discutido en la presente memoria. Preferiblemente, mantener opcionalmente la presión en el primer valor predeterminado durante el segundo tiempo predeterminado puede incrementar un contenido de CO₂ de la mezcla de reacción de poliuretano hasta un valor de al menos 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de polioliol tras el primer tiempo predeterminado.

La temperatura y la presión de la mezcla de polioliol y del CO₂, para proporcionar la presión al primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol y para mantener la presión en el primer valor predeterminado durante el primer tiempo predeterminado (la primera etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas), son suficientes para mantener el CO₂ en estado subcrítico o en estado supercrítico. Por ejemplo, el primer valor predeterminado puede ser desde 5 megapascales (MPa) hasta 10 MPa a una temperatura desde 40 grados Celsius (°C) hasta 80 °C. Este intervalo de presiones y temperaturas permite que el CO₂ esté en estado subcrítico o en estado supercrítico. Por ejemplo, para temperaturas entre 40 grados Celsius °C y 80 °C, el CO₂ se encontrará en estado supercrítico para el primer valor predeterminado para las presiones de al menos 7.29 MPa a 10 MPa. Para temperaturas entre 40 °C y 80 °C, el CO₂ se encontrará en estado subcrítico para el primer valor predeterminado para las presiones de 5 MPa a menor que 7.29 MPa. Preferiblemente, el CO₂, utilizado para proporcionar la presión al primer valor predeterminado, está en un estado supercrítico. Además de estas presiones y temperaturas preferidas para el CO₂, también es posible que el CO₂ utilizado para proporcionar la presión al primer valor predeterminado pueda tener una temperatura que oscile entre al menos 31.1 °C y 100 °C. Para este intervalo de temperaturas (31.1 °C a 100 °C), el CO₂ se encontrará en un estado supercrítico al primer valor predeterminado para una presión de al menos 7.29 MPa.

La temperatura de la mezcla de polioliol durante la primera etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas puede influir en la velocidad de reacción del polioliol y del isocianato en la mezcla de reacción de poliuretano durante la segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas. Si la temperatura de la mezcla de polioliol durante la primera etapa es demasiado elevada, se deberá enfriar la mezcla de polioliol antes de mezclarse con el isocianato para controlar la cinética de la reacción. Es posible enfriar la mezcla de polioliol antes de añadir isocianato, pero esto desplazaría el equilibrio polioliol-CO₂ establecido durante la primera etapa del método y añadiría complejidad adicional significativa. Por consiguiente, es preferible llevar a cabo la primera etapa, del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas, a una temperatura menor que o igual a la de la segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas.

Como se discute en la presente divulgación, utilizar dióxido de carbono para proporcionar una presión al primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol, durante la primera etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas, ayuda a acumular la concentración inicial de CO₂ en la mezcla de polioliol. La concentración de CO₂ en la mezcla de polioliol ayuda, a su vez, a ralentizar (o disminuir) la velocidad de reacción del polioliol y del isocianato de tal forma que, durante la segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas, habrá tiempo suficiente para disolver

más CO₂ en la mezcla de reacción de poliuretano. La selección del segundo valor predeterminado de presión del CO₂ en la segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas puede estar influenciada por factores tales como: el estado del CO₂ (supercrítico o subcrítico); la diferencia de densidad entre la mezcla de polioliol y la fase de CO₂ (para mezclar); y la concentración inicial de CO₂ en la mezcla de polioliol y la correspondiente velocidad de reacción del polioliol e isocianato. Con arreglo a estos principios, se ha determinado que el CO₂ utilizado para aumentar la presión, en la mezcla de reacción del poliuretano, desde el primer valor predeterminado hasta el segundo valor predeterminado mayor que el primer valor predeterminado (la segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas) debería encontrarse en un estado supercrítico. Como se ha discutido en la presente divulgación, el CO₂ se encuentra en un estado supercrítico a una temperatura de al menos 31.1 °C y una presión de al menos 7.29 MPa. Preferiblemente, el segundo valor predeterminado de la presión del CO₂ debe ser mayor que 10 MPa a 15 MPa a una temperatura entre 31 °C y 80 °C.

La diferencia de densidad entre el polioliol de la mezcla de polioliol y el CO₂ en el reactor durante tanto la primera como la segunda etapa del proceso de presurización de CO₂ en dos etapas también se tiene en cuenta al seleccionar la temperatura de la mezcla de polioliol y la temperatura y presión del CO₂ utilizado durante estas dos etapas. Por ejemplo, uno de los objetivos durante estas etapas es minimizar la disolución del polioliol en el CO₂. El estado preferido consiste en una gran cantidad de CO₂ disuelto en la mezcla de polioliol y muy poco o nada de polioliol disuelto en el CO₂. La disolución del polioliol en el CO₂ es más fácil a medida que aumenta la densidad del CO₂ y se acerca a la densidad de la mezcla de polioliol. La densidad del CO₂ aumenta al incrementar la presión para una temperatura dada. Por consiguiente, la presión del CO₂ debería establecerse lo más alta posible (gran fuerza motriz para la saturación del polioliol), pero lo suficientemente baja para mantener una barrera suficiente para la disolución del polioliol en el CO₂. Debido al cambio del valor de la densidad del CO₂ con una presión por encima de un punto determinado (dependiente de la temperatura), es más preferido que el primer valor predeterminado para la presión no sea mayor que 8 MPa a 40 °C, no mayor que 8.9 MPa a 50 °C y no mayor que 9.8 MPa a 60 °C. En síntesis, considerando los factores mencionados antes, el primer valor predeterminado más preferido sería entre 7 MPa y 8 MPa a una temperatura entre 40 °C y 80 °C.

Como se discute en la presente divulgación, el isocianato se mezcla con la mezcla de polioliol para formar la mezcla de reacción de poliuretano. Para las diversas realizaciones, si se mezcla isocianato con la mezcla de polioliol, para formar la mezcla de reacción de poliuretano en el recipiente con la primera presión de la reacción, se proporciona una relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo mayor que 1 a 1. Por ejemplo, mezclar isocianato con la mezcla de polioliol para formar la mezcla de reacción de poliuretano en el recipiente, con la primera presión de la reacción, puede proporcionar una relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo mayor que 1 a 5.

Para la presente divulgación, un tiempo de mezclado de 90 segundos es suficiente para conseguir la mezcla adecuada de la mezcla de polioliol y el isocianato. La primera presión de reacción del CO₂ se mantiene en el recipiente durante la mezcla del isocianato. La primera presión de reacción del CO₂ en el recipiente que contiene isocianato y mezcla de polioliol se mantiene, de forma opcional, durante un segundo tiempo predeterminado, durante el cual el isocianato y la mezcla de polioliol pueden reaccionar bajo la presión de CO₂ de la primera etapa. El segundo tiempo predeterminado permite la reacción entre los componentes polioliol e isocianato para aumentar el peso molecular de la mezcla, el grado de reticulación en la red creciente de polímeros de la mezcla de reacción de poliuretano y generar viscosidad en la mezcla de reacción de poliuretano. El segundo tiempo predeterminado ayuda también a evitar la disolución de la mezcla de reacción de poliuretano (por ejemplo, polímero, isocianato, polioliol) en la fase de CO₂ durante la siguiente etapa del proceso. Preferiblemente, el segundo tiempo predeterminado es de 30 a 300 s.

Tras el segundo tiempo predeterminado (si se usa), se aumenta la presión del recipiente, como se ha discutido en la presente divulgación, desde la primera presión de la reacción hasta una segunda presión de reacción mayor que la primera presión de reacción. Esta segunda presión de reacción ayuda a determinar la densidad de la espuma rígida de PU y se puede ajustar para obtener la densidad deseada. Una menor presión en esta etapa conducirá a una espuma rígida de PU con una densidad más elevada (por ejemplo, 350 kg/m³) y una presión más elevada en una espuma con una densidad menor (por ejemplo, 110 kg/m³).

El isocianato reacciona con la mezcla de polioliol en el recipiente a la segunda presión de reacción durante un tercer tiempo predeterminado. Este tercer tiempo predeterminado debe ser lo suficientemente prolongado para permitir que la cantidad necesaria de CO₂ se disuelva en la mezcla de reacción de poliuretano para alcanzar la densidad final deseada de la espuma. De forma similar a lo que se describió para la primera etapa, la duración del tercer tiempo predeterminado puede depender de las condiciones de mezcla, las zonas de contacto entre fases, las diferencias de densidad y viscosidad y de la presión del reactor. El tercer tiempo predeterminado debe ser lo suficientemente prolongado para que el sistema genere una viscosidad/reticulación suficientemente elevadas para proporcionar el tamaño de celda deseado durante la etapa de liberación de presión. El tercer tiempo predeterminado necesita ser lo suficientemente corto para evitar que la mezcla de reacción alcance una viscosidad y densidad de reticulación demasiado elevadas de forma que la expansión durante la etapa de despresurización no conduzca a la densidad deseada. Preferiblemente, el tercer tiempo predeterminado es menor que 30 minutos y, más preferiblemente, menor que 780 segundos.

Tras el tercer tiempo predeterminado, la mezcla de reacción de poliuretano con la segunda presión de reacción en el recipiente se libera, a una velocidad de despresurización predeterminada para formar la espuma rígida de PU. La

velocidad de despresurización predeterminada establece la barrera de energía de nucleación y el número de sitios de nucleación iniciales en formar la matriz polimérica de la espuma rígida de PU. Cuanto más alta sea la velocidad de despresurización más baja será la barrera de energía y habrá más sitios de nucleación. Es preferible alcanzar una velocidad de despresurización lo más elevada posible para fomentar la nucleación y producir tamaños de celda menores y mayor porosidad. Preferiblemente, liberar la mezcla de reacción del poliuretano a la velocidad de despresurización predeterminada desde la presión tras el tercer tiempo predeterminado para preparar la espuma rígida de PU, a una velocidad de al menos 350 MPa/s. Se ha descubierto que estas velocidades de despresurización predeterminadas producen la espuma rígida de PU de la presente divulgación con un tamaño de celda medio en número no mayor que 10 μm y una porosidad no menor que 85%.

Se puede controlar la liberación de la mezcla de reacción de poliuretano a la velocidad de despresurización predeterminada (expansión de la espuma) mediante el número de válvulas de liberación del sistema. Se puede despresurizar la mezcla de reacción de poliuretano dentro de un recipiente a presión o se podría inyectar en una cavidad por medio de una boquilla de inyección. Para las diversas realizaciones, se puede liberar la mezcla de reacción de poliuretano a la presión atmosférica estándar (101.3 MPa). Alternativamente, se puede liberar la mezcla de reacción de poliuretano hasta obtener una presión distinta de la presión atmosférica estándar. Por ejemplo, se puede liberar la mezcla de reacción de poliuretano a una presión que es menor que la presión atmosférica (por ejemplo, vacío) o a una presión que es mayor que la presión atmosférica. También es posible que la espuma rígida de PU pueda someterse a un proceso de evacuación posterior al proceso de espumado (por ejemplo, aplicando un vacío a la espuma rígida de PU) para obtener una conductividad térmica menor para la espuma rígida de PU.

20 Poliol

El poliol de la presente divulgación se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un poliéter poliol, poliéster poliol o una combinación de los mismos. El poliol de la divulgación presente puede comprender también dos o más poliéteres poliol, poliésteres poliol o de la combinación de los mismos. El poliol de la presente divulgación incluye compuestos que contienen dos o más grupos reactivos al isocianato, generalmente grupos de hidrógeno activo, tales como grupos hidroxilo primarios y/o secundarios (-OH). Otros grupos adecuados reactivos al isocianato incluyen aminas primarias y secundarias y -SH.

El(los) poliol(es) utilizado(s) en la mezcla de poliol puede(n) presentar una funcionalidad de al menos 2 con un límite superior de 8. Como se emplea en esta divulgación, la funcionalidad poliol del poliol no es un valor medio, sino un valor discreto para cada poliéter poliol. Asimismo, cada poliol en la mezcla de poliol puede tener un número de hidroxilo de 50 mg KOH/g a 1200 mg KOH/g. En otra realización adicional, cada poliol de la mezcla de poliol puede tener un número de hidroxilo de 100 mg KOH/g a 800 mg KOH/g. Por tanto, la mezcla de poliol tiene un número de funcionalidad medio de al menos 2, preferiblemente de 3 a 5, y un valor de hidroxilo medio de al menos 100 mg KOH/g. El número de hidroxilo proporciona el contenido de hidroxilo de un poliol, y se deriva del método de análisis mediante acetilación del hidroxilo y valoración del ácido resultante frente a KOH. El número de hidroxilo es el peso de KOH en miligramos que neutralizará el ácido de 1 gramo de poliol. El peso equivalente del KOH es 56.1, por consiguiente:

$$\text{Número de hidroxilo} = (56.1 \times 1000) / \text{Peso Equivalente}$$

donde 1000 es la cantidad de miligramos por cada gramo de muestra.

Ejemplos de poliéteres poliol incluyen las siguientes composiciones comercialmente disponibles vendidas bajo la denominación comercial VORANOL™ RN482 (The Dow Chemical Company), VORANOL™ CP260 (The Dow Chemical Company), VORANOL™ RA640 (The Dow Chemical Company), TERCAROL® 5903 (The Dow Chemical Company), VORATEC™SD301 (The Dow Chemical Company).

Otros poliéteres poliol útiles son los obtenidos mediante la alcoxilación de moléculas de partida adecuadas con un óxido de alqueno, tales como etileno, propileno, óxido de butileno o mezclas de éstos. Ejemplos de moléculas de partida incluyen agua, amoniaco, anilina o alcoholes polihídricos, tales como alcoholes dihidricos y polioles alquénicos, como etilenglicol, propilenglicol, hexametil enediol, glicerol, trimetilolpropano o trimetiloletano, o los alcoholes de bajo peso molecular que contienen grupos éter tales como dietilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol. Otros iniciadores incluyen pentaeritritol, xilitol, arabitól, sorbitol, sacarosa, manitol, bisfenol A y similares. Otros iniciadores incluyen compuestos de amina lineales y cíclicos que pueden contener también una amina terciaria, tales como etanoldiamina, trietanolamina y diversos isómeros de tolueno diamina, metildifenilamina, aminoetilpiperazina, etilendiamina, N-metil-1,2-etanodiamina, N-metil-1,3-propanodiamina, N₅N-dimetil-1,3-diaminopropano, N,N-dimetiletanolamina, 3,3-diamino-N-metilpropilamina, N,N-dimetildipropilentriamina, aminopropil-imidazol y mezclas de éstos.

Como se proporciona en la presente memoria, el poliéter poliol puede ser un poliéter poliol iniciado con sacarosa o un poliéter poliol iniciado con sorbitol. Por ejemplo, se puede seleccionar el poliéter poliol entre el grupo que consiste en un poliéter poliol iniciado con sacarosa/glicerina, un poliol propoexilado de sorbitol o una combinación de los mismos. La sacarosa se puede obtener de la caña de azúcar o de la remolacha azucarera, miel, sorgo, arce azucarero, fruta y similares. Los medios de extracción, separación y preparación del componente de sacarosa varían dependiendo de la fuente, pero los expertos en la materia los conocen y utilizan a escala comercial. El sorbitol se puede obtener mediante la hidrogenación de D-glucosa en un catalizador de hidrogenación adecuado. Los lechos fijos y tipos similares de

equipamiento son especialmente útiles para esta reacción. Catalizadores adecuados pueden incluir, por ejemplo, catalizadores Raney™ (Grace-Davison), tales como los utilizados en Wen, Jian-Ping et al. "Preparation of sorbitol from D-glucose hydrogenation in gas-liquid-solid three-phase Flow airlift loop reactor", "The Journal of Chemical Technology and Biotechnology", vol. 4, páginas 403-406 (Wiley Interscience, 2004)", incorporado por referencia en su totalidad en la presente divulgación. Los catalizadores de níquel-aluminio y rutenio-carbono son sólo dos de los numerosos catalizadores posibles.

La mezcla de poliol puede incluir también un poliéster poliol, que se obtiene mediante condensación de proporciones adecuadas de glicoles y polioles con alta funcionalidad con ácidos policarboxílicos. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos incluyen el ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáceo, ácido decanodicarboxílico, ácido malónico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácidos dicarboxílicos aromáticos y similares. Ejemplos de alcoholes dihidrónicos y polihídricos incluyen etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2 y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanediol y otros butaneodiol, 1,5-pentanediol y otros pentaneodiol y similares. Un ejemplo específico de poliol poliéster es STEPANPOL®3152, basado en anhídrido ftálico.

La mezcla de poliol de la presente divulgación puede incluir 50 por ciento en peso (%p) a 99 % en peso de poliol, donde el % en peso se basa en el peso total de la mezcla de poliol. Se pueden elegir también combinaciones de más de uno de cada tipo de poliol (por ejemplo, poliéter poliol y poliéster poliol), como se discute en la presente divulgación, siempre y cuando sus porcentajes combinados en la mezcla de poliol en conjunto cumplan con los intervalos establecidos.

Catalizador

El catalizador de la presente divulgación se puede seleccionar entre el grupo que consiste en aminas terciarias, compuestos de estaño y de bismuto, carboxilatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, sales de amonio cuaternario, s-hexahidrotiazinas y tris (dialquilaminometil) fenoles o una combinación de éstos. Ejemplos de este tipo de catalizadores incluyen pero, no se limitan a, trimetilamina; trietilamina; dimetiletanolamina; N-metilmorfolina; N-etilmorfolina; N,N-dimetilbencilamina N,N-dimetiletanolamina; N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina; N,N-dimetilpiperazina; 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano; bis-(dimetilaminoetil)-éter; bis-(2-dimetilaminoetil)-éter, morfolina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodiol)bis, trietilendiamina; pentametildietilentriamina; dimetilciclohexilamina; N-acetil N,N-dimetilamina; N-coco-morfolina; N,N-dimetilaminometil N-metil etanolamina; éter de N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil bis(aminoetilo); N-N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina; N,N,N,N,N-pentametildietilentriamina; N,N-dimetilciclohexilamina; dietilenglicol; acetato de potasio; dimetilaminopropil-hexahidrotiazina,N,N',N"; -(N,N-dimetil) amino-etoxietanol; N,N,N',N'-tetrametil hexanodiamina; éter de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, -N,N-dimorfolinodietil; N-metilimidazol; dimetilaminopropil dipropanolamina; bis(dimetilaminopropil)amino-2-propanol; tetremetilamino bis(propilamina); (dimetil(aminoetoxietil))-((dimetilamina)etil)éter; tris-(dimetilaminopropil)-amina; dicitlohexil metil-amina; bis(N,N-dimetil-1-aminopropil)-amina; 1,2-etilen piperidina y metil-hidroxietil piperazina. Además de o en vez de los catalizadores de amina terciaria mencionadas antes. Entre éstos son de particular interés los carboxilatos de estaño y compuestos tetraivalentes de estaño. Ejemplos de éstos incluyen el octoato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercáptido de dibutilestaño; ácidos de dialquilmecapto dialquilestaño, óxido de dibutilestaño, dimercáptido de dimetilestaño, diisooctilmercaptoacetato de dimetileestaño, y similares.

La composición poliol de la presente divulgación puede presentar entre un 0.003 por ciento en peso (% p) y un 10 % en peso de catalizador, donde el % en peso se basa en el peso total de la mezcla de poliol. Se pueden elegir también combinaciones de más de uno de cada tipo de catalizador, como se ha discutido en la presente divulgación, siempre y cuando sus porcentajes combinados en la mezcla de poliol en conjunto cumplan con los intervalos establecidos.

También es posible que el catalizador tenga forma de poliol autocatalítico, como se conocen.

Tensioactivo

Los tensioactivos, en las operaciones de espumado de poliuretano convencionales, ayudan a disminuir la tensión interfacial y mejorar la compatibilidad de las materias primas, mejorar la formación y estabilidad de los sitios de nucleación y ayudan a mejorar la estabilidad de las celdas crecientes de la espuma en expansión. Para la presente divulgación, se elige también el tensioactivo para ayudar a estabilizar la interfaz entre el CO₂ y el poliol durante el proceso de espumado en dos etapas de la presente divulgación. Al ayudar a estabilizar la interfaz entre el CO₂ y el poliol con el tensioactivo, se ayuda también a disminuir el colapso y la coalescencia de la burbuja formada durante la etapa de despresurización (etapa de espumado) de la presente divulgación.

Basado en estudios de tiempos de estabilización de burbujas formadas del CO₂ y poliol, se han identificado tensioactivos específicos basados en silicona como preferidos para la mezcla de poliol. Estos tensioactivos basados en silicona se caracterizan por presentar dos tipos de cadenas funcionales. Una cadena funcional contiene una estructura de siloxano compatible con el CO₂. La otra cadena funcional contiene una estructura etoxi- o propoxi-compatible con el poliol. Ejemplos específicos de este tipo de tensioactivos basados en silicona son los que comercializa Momentive™ bajo la denominación comercial Nixax Silicone L-6187, Nixax Silicone L-6840, Nixax Silicone L-6863, Nixax Silicone L-6887, todos proporcionando tiempos de estabilización de las burbujas formadas a partir del

CO₂ y polioliol de 1 hora hasta aproximadamente 5 horas a temperatura ambiente (23 °C) y presión atmosférica estándar (101.3 KPa). Otro ejemplo específico y preferido de tensioactivo basado en silicona lo comercializa Maysta™ bajo la denominación comercial AK8850, que proporciona tiempos de estabilización de las burbujas formadas a partir del CO₂ y polioliol de más de 7 horas a temperatura ambiente (23 °C) y presión atmosférica estándar (101.3 KPa).

5 También es posible controlar el porcentaje de celdas-abiertas frente a celdas-cerradas en la espuma rígida de PU mediante el uso de tensioactivos que abren las celdas con los tensioactivos basados en silicona. Ejemplos de este tipo de tensioactivos que abren las celdas incluyen, pero no se limitan a, los que comercializan Dupont™ y Maysta™ bajo la denominación comercial GPL-105, GPL-100, AK-9903 y los comercializados por Momentive™ bajo la denominación comercial Niaux Silicone L-6164.

10 La mezcla de polioliol de la presente divulgación puede incluir entre 0.5 por ciento en peso (% p) y 15% en peso de tensioactivo, basado en el peso total de la mezcla de polioliol. Se pueden escoger también combinaciones de más de uno de cada tipo de tensioactivo, como se discute en la presente divulgación, siempre y cuando sus porcentajes combinados en la mezcla de polioliol en conjunto cumplan con los intervalos establecidos.

La determinación del porcentaje de celdas abiertas se lleva a cabo utilizando la norma ASTM-D2856.

15 Isocianato

Para preparar la espuma rígida de PU, se hace reaccionar la mezcla de polioliol con el isocianato en presencia de un agente de soplado, utilizando el proceso de espumado en dos etapas de la presente divulgación. Preferiblemente, el isocianato se escoge entre el grupo que consiste en un isocianato alifático, un isocianato cicloalifático, un isocianato aromático, un prepolímero poliisocianato o una combinación de éstos. Estos pueden incluir además isocianatos aromáticos multifuncionales. También se prefieren particularmente los polifenil-polimetileno poliisocianatos (PMDI). Por ejemplo, el isocianato puede ser un metileno difenil diisocianato. La forma polimérica de MDI (MPD o PMDI) suele ser típicamente 30 por ciento a 70 por ciento de difenilmetano diisocianato y el resto son fracciones de mayor peso molecular. Ejemplos de isocianatos preferidos comercialmente disponibles incluyen los que se comercializan bajo la denominación comercial PAPI™27 y PAPI™135C, ambos de The Dow Chemical Company. Otros isocianatos útiles para la presente divulgación incluyen diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de xileno (XDI) y modificaciones de éstos. Estos isocianatos se pueden utilizar en combinaciones de dos o más tipos.

PMDI en cualquiera de sus formas es un isocianato preferido para uso en la presente divulgación. Cuando se utiliza, tiene preferiblemente un peso equivalente entre 120 y 150, más preferiblemente entre 125 y 145. El isocianato puede presentar una funcionalidad de 2.1 a 3. Como se utiliza en la presente divulgación, la funcionalidad del isocianato es el número de grupos de isocianato [-N=C=O] presentes por molécula de isocianato. La viscosidad del componente de isocianato está preferiblemente entre 25 y 5.000 centipoise (cP) (0.025 a aproximadamente 5 Pa*s), pero también son posibles valores desde 100 hasta 1.000 cP a 25°C (0.1 a 1 Pa*s). Se prefieren viscosidades similares cuando se escogen componentes de isocianato alternativos.

La cantidad total de isocianato utilizado para preparar la espuma rígida de PU de la presente divulgación debería ser suficiente para proporcionar un índice de reacción de isocianato desde 0.6 a 5. Preferiblemente, el índice es de 0.6ay 1.5. Más preferiblemente, el índice es de 0.7 a 1.2. Un índice de reacción de isocianato de 100 se corresponde con un grupo de isocianato por átomo de hidrógeno reactivo al isocianato presente, tal como del agua y de la mezcla de polioliol. Para la mezcla de isocianato con la mezcla de polioliol en el recipiente a la primera presión de reacción la cantidad de isocianato añadida al recipiente es suficiente para proporcionar preferiblemente una relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo mayor que 1 a 5.

Agente de soplado

Como se discute en la presente divulgación, el principal agente de soplado, utilizado en la presente divulgación, es el CO₂ que se introduce en la mezcla de polioliol durante la primera y segunda etapa del proceso de espumado en dos etapas de la presente divulgación. Es posible utilizar agentes de soplado adicionales, pero ésta no es una realización preferida.

Se puede producir la espuma rígida de PU de la presente divulgación utilizando la mezcla de polioliol, el isocianato y el proceso de espumado en dos etapas, como se discute en la presente divulgación. Se pueden utilizar procesos discontinuos, semi-discontinuos y continuos a la hora de realizar el proceso de espumado en dos etapas, como se discute en la presente divulgación. Por ejemplo, para un proceso semi-discontinuo, se puede cargar la mezcla de polioliol y sellarla en un recipiente de alta presión. Una mezcladora de alta presión (por ejemplo, una mezcladora estática) se acopla al recipiente de alta presión, y la mezcladora de alta presión tiene una apertura, cuyo tamaño se puede vigilar para controlar la velocidad de despresurización de la mezcla de reacción de poliuretano que sale de la mezcladora de alta presión.

Para este proceso de ejemplo, se inyecta CO₂ supercrítico o subcrítico en un recipiente de alta presión para proporcionar una presión al primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol. La presión del CO₂ al primer valor predeterminado se mantiene en el recipiente durante el primer tiempo predeterminado para aumentar la concentración de CO₂ de la mezcla de polioliol. Una primera cantidad de mezcla de polioliol se bombea entonces a través de una

mezcladora de alta presión (por ejemplo, una mezcladora estática) para precargar la mezcladora de alta presión y mantener una contrapresión adecuada en la mezcladora. Posteriormente, la mezcla de polioliol y el isocianato se bombean al caudal, presión y temperatura deseados, a una mezcladora de alta presión. Se puede proporcionar una inyección de CO₂ adicional para ajustar la presión a un segundo valor predeterminado mayor que el primer valor predeterminado (y menor que la presión de la línea de suministro de las bombas). El isocianato reacciona con la mezcla de polioliol en la mezcladora de alta presión durante el tercer tiempo predeterminado (las velocidades de las bombas se ajustan para obtener tiempos de permanencia adecuados). Se puede liberar entonces la mezcla de reacción de poliuretano a través del orificio a la velocidad de despresurización predeterminada.

Otro proceso de ejemplo, adecuado para la producción discontinua, implica preparar en un recipiente de alta presión una mezcla de polioliol cargada con CO₂ a la primera presión predeterminada durante un primer tiempo predeterminado; suministrar, por medio de bombas de alta presión, la mencionada mezcla de polioliol que contiene CO₂ e isocianato a un aparato mezclador/dispensador que comprende tres cámaras: una cámara de mezcla, una cámara de pre-endurecimiento y una cámara de descarga. En una configuración preferida, todas las cámaras están provistas de un pistón y cada una se construye ortogonal a la otra. En la primera cámara, la cámara de mezcla, la mezcla de polioliol y del isocianato se mezclan por medio de impacto de alta presión. La mezcla de la reacción se dirige hacia la cámara de pre-endurecimiento. El pistón de la cámara de pre-endurecimiento se acciona de tal forma que proporcione el volumen adecuado bajo presión controlada durante la transferencia de la mezcla de reacción. Una vez se ha transferido toda la mezcla de reacción necesaria, se cierra el pistón de la cámara de mezcla. Se puede llevar a cabo una inyección de CO₂ adicional durante la transferencia desde la cámara de mezcla o, alternativamente, en la cámara de pre-endurecimiento. Opcionalmente, la mezcla de reacción se puede retener durante un segundo tiempo predeterminado y, posteriormente, se aumenta la presión hasta un segundo valor predeterminado y se mantiene durante un tercer tiempo predeterminado. Una vez la mezcla de reacción en la cámara de pre-endurecimiento está lista para verterse y/o inyectarse, se abre el pistón de la cámara de descarga. La adecuada sincronización entre los pistones en la cámara de pre-endurecimiento y la cámara de descarga permite controlar la velocidad de despresurización. Se puede diseñar el aparato de forma ventajosa para permitir la autolimpieza al final del vertido.

Se puede formar la espuma rígida de PU con un número de formas distintas y en o dentro de un número de estructuras diferentes. Por ejemplo, tales estructuras pueden incluir, pero no se limitan a, láminas enfrentadas rígidas o flexibles de aluminio u otro material, que incluyen otra capa de PU similar o disímil o poliisocianato que se va a transportar, de forma continua o discontinua, a lo largo de la línea de producción, o directamente sobre una cinta transportadora. En otras realizaciones alternativas, la composición para formar la espuma rígida de PU se puede inyectar en un molde abierto o distribuirse por medio de un equipo establecido en un molde abierto o depositarse simplemente en o dentro de un lugar para el que está destinado, es decir, una aplicación de vertido in situ, como entre las paredes internas y externas de un molde. En el caso de depositarse sobre una lámina enfrentada, se puede aplicar una segunda lámina encima de la mezcla depositada. En otras realizaciones, la composición para formar la espuma rígida de PU se puede inyectar en un molde cerrado, con o sin asistencia por vacío para el rellenado de cavidades. Si se utiliza un molde, puede ser un molde calentado.

La mezcla, al reaccionar, adquiere la forma del molde o se adhiere al sustrato para producir la espuma rígida de PU con una estructura más o menos predefinida, que se permite entonces que se endurezca en su sitio o en el molde, de forma parcial o completa. Las condiciones adecuadas para promover el endurecimiento de la composición de la presente divulgación comprenden una temperatura de típicamente 40°C a 80°C, preferiblemente entre 40°C y 60°C, y más preferiblemente entre 40°C y 50°C. Las condiciones óptimas de endurecimiento dependerán de los componentes específicos, que incluyen catalizadores y las cantidades utilizadas al preparar la composición para formar la espuma rígida de PU y también del tamaño y forma de artículos manufacturados.

El resultado puede ser la espuma rígida de PU en forma de bloque, moldeado, cavidad rellena, que incluye, pero no se limita a, una tubería o pared aislada o estructura de carcasa, una espuma pulverizada, una espuma esponjosa o un producto tipo lámina fabricado de manera continua o discontinua que incluye, pero no se limita a, un producto tipo lámina o laminado formado con otros tipos de materiales, tales como aglomerado, escayola, plástico, papel, metal o una combinación de éstos. Se puede utilizar la espuma rígida de PU de la presente divulgación para formar un panel de aislamiento, donde el panel de aislamiento incluye opcionalmente una lámina enfrentada rígida o flexible, como se discute en la presente divulgación.

La composición para formar la espuma rígida de PU de la presente divulgación puede incluir también aditivos opcionales. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, materiales ignífugos de tipo fósforo, extensores de cadena, tensioactivos de silicona, agentes de soplado físicos y agua, extensores de cadena, aceite, antioxidantes, agentes desmoldeantes, estabilizadores de UV, agentes antiestáticos, antimicrobianos, agentes auxiliares de flujo, agentes auxiliares de procesado (coadyuvantes), agentes nucleantes..., pigmentos o una combinación de los mismos. Ejemplos de materiales ignífugos de tipo fósforo incluyen, pero no se limitan a, fosfatos y halógeno-fosfatos, tales como trietilfosfato (TEP) y tris(cloropropil) fosfato (TCPP), entre otros.

La presente memoria anterior pretende ser general y no tiene la intención de abarcar todas las realizaciones posibles de la divulgación. De forma similar, los ejemplos de esta memoria descritos más adelante se proporcionan sólo con fines ilustrativos y no tienen la intención de definir o limitar la divulgación de ningún modo. Los expertos en la materia serán plenamente conscientes de que serán aparentes otras realizaciones, dentro del alcance de las reivindicaciones,

al considerar la memoria descriptiva y/o la práctica de la divulgación como se discute en la presente memoria. Esas otras realizaciones pueden incluir selecciones de componentes específicos y proporciones de éstos; condiciones de mezcla y de reacción, recipientes, aparatos de despliegue y protocolos; rendimiento y selectividad; identificación de productos y subproductos; procesamiento posterior y uso de éstos; y similares; y los expertos en la materia reconocerán que tales se pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones anejas al presente documento.

5

Ejemplos

Materiales

Tabla 1 -Materiales para ejemplos y ejemplos comparativos

Componente		Característica	Proveedor
Poliol	VORANOL™ RN482 (RN482)	F=6; N° de OH: 482, basado en PO	The Dow Chemical Company (TDCC)
Poliol	VORANOL™ RA640 (RN640)	F=4; N° de OH: 640, basado en PO	TDCC
Poliol	TERCAROL 5903 (T 5903)	F=4; N° de OH: 440, basado en PO	TDCC
Poliol	VORATEC™ SD301 (SD301)	F=3; N° de OH: 160, basado en PO	TDCC
Poliol	VORANOL™ CP260 (CP260)	F=3; N° de OH: 650, basado en PO	TDCC
Poliol	SPECFLEX NC700	Poliol copolímero. F=3, N° de OH: 23, basado en "Sty" y acrilonitrilo	TDCC
Poliol	STEPANPOL® PS-3152 (PS-3152)	F=2; N° de OH: 315	Stepan Company
Poliol	VORANOL™ RH360 (RH360)	F=4.9; N° de OH: 360, basado en PO	TDCC
Poliol	VORANOL™ CP450 (CP450)	F=3; N° de OH: 370, basado en PO	TDCC
Catalizador	POLYCAT® -5 (PC-5)	N,N,N,N,N-Pentametildietilenetriamina	Air product
Catalizador	POLYCAT® -8 (PC-8)	N,N-Dimetilciclohexilamina	Air product
Catalizador	CURITHANE® -206 (C-206)	Dietilenglicol, acetato de potasio	TDCC
Catalizador	POLYCAT® -41 (PC-41)	Dimetilaminopropil-Hexahidrotiazina,N,N',N''	Air product
Tensioactivo	AK8850	Tensioactivo de silicona	Dearmate
Tensioactivo	L6164	Tensioactivo de silicona	Momentive
Abridor de celdas	R-501	Tensioactivo de silicona	Dearmate
Abridor de celdas	AK9903	Tensioactivo de silicona	Dearmate
Isocianato	Papi-27	PMDI	TDCC
Isocianato	Papi-135C	PMDI	TDCC
Dióxido de carbono			Air product

F – Funcionalidad; N° de OH – número de hidroxilo

Tabla 2 – Formulación para los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo comparativo A

Componentes en porcentaje en peso		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo A	Ejemplo 4
Poliol	RN452	64.98	64.98	64.98	0	0
Poliol,	RA640	5.09	5.09	5.09	0	0
Poliol,	SD301	25.45	25.45	25.45	95.15	66.6
Poliol,	CP260	0	0	0	0	28.54
Tensioactivo	AK8850	2.04	2.04	2.04	1.9	1.9
Catalizador	PC-41	0.61	0.61	0.61	0.57	0.57
Catalizador	PC-5	0.41	0.41	0.41	0.48	0.48
Catalizador	PC-8	1.43	1.43	1.43	1.9	1.9
Índice de Isocianato = 1.15	Papi-27	107	107	107	42.1	80.8
Peso molecular entre reticulación		337	337	337	873	566
Densidad de Reticulación (1000/Dalton)		2.97	2.97	2.97	1.15	1.77
Tiempo de Reacción durante la Despresurización		8 minutos (min) 15 segundos (s)	9 min	12 min	30 min	10 min 10 s.
Tamaño de celda medio en número (micrón)		60	40	70	NA*	8
Densidad de Masa (Kg/m ³)		259	342	327	NA*	326

*La espuma del ejemplo A no es adecuada para efectuar mediciones

Proceso de espumado

- 5 Se preparan los Ejemplos 1 a 4 y el Ejemplo Comparativo A pesando y añadiendo materias primas de la mezcla de polioliol (polioliol, catalizador y tensioactivo) para el Ejemplo (véase la Tabla 2) a una botella de Teflón®. Se mezcla el contenido de la botella de Teflón® a 3000 revoluciones por minuto (rpm), durante 2 minutos a temperatura (23 °C) y presión (101 KPa) ambiente, utilizando un mezclador de alta velocidad (INVT SFJ-400, Moderner, China). Tras mezclar, se retira la tapa de la botella de Teflón® y se permite que el contenido de la botella de Teflón® se equilibre (liberación de las burbujas de aire de la mezcla de polioliol), a temperatura y presión ambiente durante una a dos horas.
- 10 Se añade la mezcla de polioliol de la botella de Teflón® a un reactor de alta presión y se introduce en un autoclave de alta presión localizado en un baño de agua a temperatura controlada. Se proporciona un volumen de espacio superior suficiente por encima de la mezcla de polioliol para permitir la expansión de la espuma. Se sella el autoclave de alta presión y se purga la atmósfera con dióxido de carbono (CO₂) para retirar el aire y el agua (H₂O) del autoclave de alta presión. Se calienta el contenido del reactor de alta presión utilizando el baño de agua a temperatura controlada
- 15 ajustado a 40 °C. Se introduce dióxido de carbono en el autoclave de alta presión para aumentar la presión dentro de la reacción de alta presión hasta 7 megapascales (MPa). Se mantiene la presión y la temperatura dentro del reactor de alta presión a 7 MPa y a 40 °C durante 30 minutos para facilitar la saturación del CO₂ de la mezcla de polioliol. Como se describió anteriormente, esta primera etapa de saturación del CO₂ ayuda a generar la concentración inicial del CO₂ y ralentizar (disminuir) la velocidad de reacción del polioliol/isocianato de tal forma que, durante las etapas siguientes,
- 20 habría tiempo suficiente para disolver más CO₂ en la mezcla de polioliol.
- A los 30 minutos se añade isocianato (Tabla 2) y se agita el contenido del reactor durante 1 minuto. Se introduce dióxido de carbono en el autoclave de alta presión para incrementar la presión dentro del reactor de alta presión hasta 10 MPa. Se permite que el contenido del reactor de alta presión reaccione durante el tiempo de reacción indicado en la Tabla 2 conforme a distinta reactividad de las formulaciones. Tras el tiempo de reacción se libera la presión dentro
- 25 del reactor de alta presión durante un segundo hasta la presión atmosférica.

Caracterización

Medida del tamaño de celda medio en número

5 Se fractura una muestra de espuma con nitrógeno líquido. Se reviste por pulverización catódica la cara fracturada de la muestra de espuma con iridio. Se utiliza un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para obtener imágenes a distintas distancias de trabajo. Se obtiene el tamaño de celda medio en número analizando las imágenes del SEM utilizando un software Image-Pro Plus.

Medida de la densidad de masa

Se mide la densidad de masa de las muestras de espuma conforme a las normas EN ISO 845 o ASTM D792-00, esta última implica pesar la espuma polimérica en agua utilizando una pesa de plomo.

10 Medida de la densidad de reticulación

Densidad de reticulación = 1000/Mc

$$Mc = \frac{W_{pol} + W_{iso}}{\frac{W_{pol} (F_{pol}-2)}{E_{pol} \times F_{pol}} + \frac{W_{iso,esteq} (F_{iso}-2)}{E_{iso} \times F_{iso}} + \frac{W_{iso,exc} (F_{iso}-1)}{E_{iso} (F_{iso}+1)}}$$

15 W_{pol} es el peso del polioliol; W_{iso} es el peso del isocianato; W_{iso,esteq} es el peso de la cantidad estequiométrica de isocianato en gramos; W_{iso,exc} es el peso del isocianato que excede la cantidad estequiométrica; iso es isocianato; pol es polioliol; F es la funcionalidad media numérica de los componentes; y E es el peso equivalente de los componentes.

Análisis de las celdas abiertas

El porcentaje de celdas abiertas se midió utilizando AccuPyc II 1340 de Micromeritics conforme a la norma ASTM D2856.

20 Discusión de los Ejemplos 1 a 4 y del Ejemplo Comparativo A

25 La Tabla 2 proporciona las formulaciones y medidas de los Ejemplos 1 a 4 y del Ejemplo Comparativo A para la divulgación presente. Los Ejemplos 1 a 3 se basan en formulaciones comercialmente disponibles (sin agua) y presentan una densidad de reticulación de 2.97. El Ejemplo 2 es el de menor tamaño de celda que se despresuriza en 9 minutos, y su tamaño de celda de la espuma es de alrededor de 40 micrones. Cuando el tiempo de despresurización se aumentó hasta 30 minutos, la muestra se volvió sólida en el autoclave y no se espumó (Ejemplo Comparativo A).

30 El Ejemplo 4 presenta valores de densidad de reticulación menores que los de los Ejemplos 1 a 3. Se piensa que este ajuste de la densidad de reticulación produce un menor tamaño de celda medio en número para la espuma en comparación con los Ejemplos 1 a 3. El tamaño de celda del Ejemplo 4, con una densidad de reticulación de 1.77, se reduce de manera significativa en el intervalo entre 5 y 8 micrones.

Solubilidad del CO₂ en el Polioliol

35 La divulgación presente utiliza CO₂ como agente de soplado. Como tal, es deseable utilizar polioliol con una gran solubilidad del CO₂ (cuando más alta sea la concentración de CO₂ en los reactivos más sitios de nucleación y más recursos de gas habrá para la nucleación y el proceso de creación de burbujas). La solubilidad del CO₂ en polioliol diferentes se determina mediante equilibrio de suspensión magnética (MSB) (ver Sato et al. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate and polystyrene). The Journal of Supercritical Fluids, 2001; 19 (2): 187-198; Lei et al. Solubility, swelling degree and crystallinity of carbon dioxide-polypropylene. The Journal of Supercritical Fluids, 2007; 40 (3): 452-461; Sato et al. Solubility and diffusion coefficient of carbon dioxide in biodegradable polymers. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000; 39 (12): 4813-4819; y Sato et al. Solubility of carbon dioxide in PPO and PPO/PS blends. Fluid Phase Equilibria, 2002; 194-197: 847-858).

40 La Tabla 3 muestra la solubilidad del CO₂ en distintos polioliol e isocianato determinada en los experimentos de MBSa 40 °C. La solubilidad del CO₂ aumenta al incrementar la presión de saturación, y el intervalo de solubilidad de 6 MaA radica entre 14 % en peso y 34 % en peso, lo que significa que la estructura del polioliol (al igual que la estructura química, número de hidroxilo, peso molecular o funcionalidad) tiene un fuerte impacto en la solubilidad del CO₂.

45

Tabla 3 – Solubilidad del CO₂ en los polioles e isocianato a distintas presiones de CO₂.

	Presión de la saturación del CO ₂ (%.p)		
	A 2 MPa	A 4 MPa	A 6 MPa
SD301	9.60	26.45	34.20
SPECFLEX NC 700	6.22	14.69	26.48
RN482	3.29	8.60	18.47
PS3152	2.95	7.37	14.08
T5903	3.54	10.51	19.47
PAPI27	4.13	10.15	19.32
R11360	5.32	16.24	31.97
CP450	5.64	13.83	26.78
CP260	3.99	9.87	18.13

Densidad de reticulación

- 5 La funcionalidad, peso equivalente y tipo de grupo hidroxilo del polioli ayudan a determinar tanto la reactividad del polioli como la estructura de reticulación obtenidas durante la reacción. En la Tabla 4 se muestran los experimentos de cribado destinados a determinar la densidad de reticulación adecuada para el proceso de la presente divulgación.

- 10 Los Ejemplos 5 a 9 se preparan pesando y añadiendo todas las materias primas de la mezcla de polioli (polioli, catalizador y tensioactivo) para el Ejemplo (Tabla 4) a la botella de Teflón®. El proceso descrito anteriormente, para los Ejemplos 1 a 4 y el Ejemplo Comparativo A, con los cambios siguientes: Se calienta el contenido del reactor de alta presión utilizando un baño de agua con temperatura controlada ajustado a 40 °C. Se introduce el dióxido de carbono en el autoclave de alta presión para aumentar la presión dentro del reactor de alta presión hasta 7 MPa. Se mantiene la presión y la temperatura dentro del reactor de alta presión a 7 MPa y a 40 °C durante 30 minutos para facilitar la saturación del CO₂ de la mezcla de polioli. A los 30 minutos se añade isocianato (Tabla 4) y se agita el contenido del reactor durante 1 minuto. Se introduce dióxido de carbono en el autoclave de alta presión para incrementar la presión dentro del reactor de alta presión hasta 10 MPa. Se permite que el contenido del reactor de alta presión reaccione durante el tiempo de reacción indicado en la Tabla 4 según diferentes formulaciones de reactividad. Tras el tiempo de reacción, se libera la presión dentro del reactor de alta presión a una velocidad de 350 MPa/s. hasta alcanzar la presión atmosférica.

Tabla 4

Componentes en partes en peso		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Polioli	SD301	66.6	47.57	47.55	9.52	14.28
Polioli	CP260	28.54	47.58	38.0	85.63	47.57
Polioli	T5903	0	0	9.5	0	33.3
Tensioactivo	AK8850	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9
Catalizador	PC-41	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
Catalizador	PC-5	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
Catalizador	PC-8	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Índice de isocianato = 1.15	Papi-27	80.8	106.6	101	158.2	132.4
Mw por reticulación		566	488	486	409	408
Densidad de reticulación (1000/Dalton)		1.77	2.05	2.06	2.44	2.45
Tiempo de Reacción en la Despresurización		0 min 10 S	10 min	10 min	10 min	10 min
		-	-	-	-	-
Tamaño de Celda Medio en Número (µm)		8	33	7.5	44	38
Porosidad		77%	83%	85%	63%	69%

En comparación con el proceso de espumado de PU convencional, el proceso de espumado con CO₂ supercrítico de una etapa (sin ninguna otra etapa de proceso de presurización) puede reducir el tamaño de las celdas, pero la porosidad es menor que 80%. Sin embargo, si se utiliza el proceso en dos etapas de la presente divulgación, se producen con éxito espumas de PU microcelular con tamaños de celda de aproximadamente 5 micrones y porosidad no menor que 85% (por ejemplo, Ejemplo 11, a continuación).

Condiciones de procesamiento & ejemplos

Para cada Ejemplo Comparativo B a D y los Ejemplos 12 y 13, se prepara el Ejemplo 9, como se describió anteriormente, con los cambios siguientes: Se calienta el contenido del reactor de alta presión utilizando el baño de agua con temperatura controlada ajustado a 40 °C. Se introduce dióxido de carbono en el autoclave de alta presión para incrementar la presión dentro del reactor de alta presión, como se indica en la Tabla 5. Se mantiene la temperatura y la presión dentro del reactor de alta presión a 40 °C (1ª presión predeterminada), provistas en la Tabla 5. Se añade isocianato y se agita el contenido del reactor durante 1 minuto. Se mantiene la presión de reacción durante un segundo tiempo predeterminado, provisto en la Tabla 5. Se introduce dióxido de carbono en el autoclave de alta presión para alcanzar la presión de saturación (2ª presión predeterminada), provista en la Tabla 5. Se permite que el contenido del reactor de alta presión reaccione con el tiempo de reacción global indicado para el Ejemplo 9 de la Tabla 4. Tras el tiempo de reacción, se libera la presión del reactor de alta presión, como figura en la Tabla 5. Un segundo tiempo predeterminado de cero significa que la presión se mantiene constante o que la presión se incrementa hasta la presión de saturación tras la mezcla.

Tabla 5

	Temperatura (°C)	Presión de Reacción (1ª presión pre-determinada (MPa))	Tiempo de Reacción (2ª tiempo pre-determinado)	Presión de saturación (2ª presión pre-determinada (MPa))	Velocidad de Despresurización (MPa/s)
Ejemplo Comparativo B	40	7	0	7	90
Ejemplo Comparativo C	40	15	0	15	300
Ejemplo Comparativo D	40	7	0	10	200
Ejemplo 10	40	7	30	10	260
Ejemplo 11	40	7	30	15	350

Resultados

Ejemplo Comparativo B: con las materias primas del Ejemplo 9 que figuran en la Tabla 4, cumpliendo los parámetros de procesamiento enumerados en la Tabla 5, es decir, pre-saturando con CO₂ a 7 MPa durante 1 hora, mezclando con isocianato durante 90 s, manteniendo la presión constante a 7 MPa y liberando la presión a una velocidad de despresurización de 90 MPa/s, se obtienen espumas de PU con un tamaño de celda medio en número de 60 micrones y una porosidad del 75%.

Ejemplo Comparativo C: con las materias primas del Ejemplo 9 que figuran en la Tabla 4, cumpliendo los parámetros de procesamiento enumerados en la Tabla 5, es decir, pre-saturando con CO₂ a 15 MPa durante 1 hora, mezclando con isocianato durante 90 s, manteniendo la presión constante a 15 MPa y liberando la presión a una velocidad de despresurización de 300 MPa/s, se obtienen espumas de PU con un tamaño de celda medio en número de 40 micrones y una porosidad del 63%.

Ejemplo Comparativo D: con las materias primas del Ejemplo 9 que figuran en la Tabla 4, cumpliendo los parámetros de procesamiento enumerados en la Tabla 5, es decir, pre-saturando con CO₂ a 7 MPa durante 1 hora, mezclando con isocianato durante 90 s, incrementando inmediatamente la presión hasta 10 MPa y liberando la presión a una velocidad de despresurización de 200 MPa/s, se obtienen espumas de PU con un tamaño de celda medio en número de 70 micrones y una porosidad del 85%.

Ejemplo 10: con las materias primas del Ejemplo 9 que figuran en la Tabla 4, cumpliendo los parámetros de procesamiento enumerados en la Tabla 5, es decir, pre-saturando con CO₂ a 7 MPa durante 1 hora, mezclando con isocianato durante 90 s, y después la reacción a 7 MPa durante 30 segundos, seguida por el aumento de la presión hasta 10 MPa y liberando la presión a una velocidad de despresurización de 260 MPa/s, se obtienen espumas de PU con distribución bimodal del tamaño de celda con un tamaño de celda medio en número de 10 µm y una porosidad del 87%.

Ejemplo 11: con las materias primas del Ejemplo 4 que figuran en la Tabla 4, cumpliendo los parámetros de procesamiento enumerados en la Tabla 5, es decir, pre-saturando con CO₂ a 7 MPa durante 1 hora, mezclando con isocianato durante

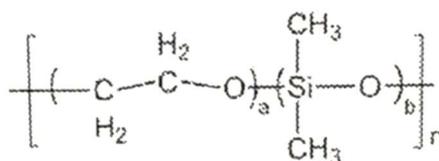
90 s, y después la reacción a 7 MPa durante 30 segundos, seguida por el incremento de la presión hasta 15 MPa y liberando la presión a una velocidad de despresurización de 350 MPa/s, se obtienen espumas de PU con distribución uniforme del tamaño de celda con un tamaño de celda medio en número de 4.6 μm y una porosidad del 90.4%.

Conclusión

5 Con los resultados de los experimentos proporcionados en los Ejemplos Comparativos B y C, el Ejemplo D y el Ejemplo D, 10 y 11 de la Tabla 5 se muestra que, en comparación con el proceso de espumado en una etapa, el proceso de presurización del CO₂ en dos etapas de la presente divulgación produce espuma rígida de PU con menor tamaño de celda y mayor porosidad. Además, tanto la mayor presión de saturación como la mayor despresurización aportan también un beneficio en la generación de espuma de PU microcelular con una porosidad de al menos 90%.

10 Desarrollo de celdas abiertas.

15 Se utiliza una composición con un tensioactivo abridor de celdas para permitir que se produzca la apertura de las celdas durante la última etapa del proceso de crecimiento de burbujas. Esto conduce a una espuma de PU con un elevado porcentaje de celdas abiertas y una gran porosidad y un tamaño de celda no mayor que 10 μm. La composición con tensioactivo abridor de celdas es una relación de contenido específica de AK8850 y L6164. Tanto AK8850 como L6164 son tensioactivos de silicona y se ajustan en el proceso de espumado de PU en el sistema de dióxido de carbono supercrítico. AK8850 puede estabilizar la espuma en el proceso de crecimiento de burbujas y L6164 puede abrir las celdas al final del proceso de crecimiento de burbujas. Cuando se añaden los dos tensioactivos con una relación de contenido específica, se obtiene una espuma de PU con un porcentaje de celdas abiertas mayor que 95%, una porosidad mayor que 86% y un tamaño de celda no mayor que 10 μm. La estructura general de L6164 es la siguiente:



Información sobre materias primas y formulación.

Tabla 7: Información sobre formulación

	Ejemplo 12 (partes por peso, ppp)	Ejemplo Comparativo E (ppp)	Ejemplo Comparativo F (ppp)	Ejemplo 13 (ppp)	Ejemplo 14 (ppp)	Ejemplo 15 (ppp)
SD301	47.55	47.07	47.07	47.07	44.15	43.67
CP260	38	37.61	37.61	37.61	35.29	34.90
T5903	9.5	9.4	9.4	9.4	8.82	8.72
PC-41	0.57	0.56	0.56	0.56	0.53	0.52
PC-5	0.48	0.48	0.48	0.48	0.45	0.45
PC-8	1.9	1.88	1.88	1.88	1.76	1.74
R-501	0	1	0	0	0	0
AK9903	0	0	1	0	0	0
AK8850	2	2	2	2	5	3
L6164	0	0	0	1	4	7
Papi-135C	101	101	101	101	101	101

25 Para los Ejemplos Comparativos E y F y los Ejemplos 12 a 15, se lleva a cabo el mismo proceso de espumado en dos etapas, descrito anteriormente,

1. Carga de la muestra: se introduce la mezcla de polioli en el autoclave de alta presión. Se sella el autoclave y se purga con CO₂ tres veces para retirar el aire y la humedad.

30 2. Se ajusta la temperatura de la reacción y de pre-saturación a 40 °C, se aumenta la presión del CO₂ hasta 7 MPa y se satura durante 1 hora.

3. Se bombea Papi-135C estequiométrico (según la Tabla 6) en el autoclave y se mezcla durante 90 s.
4. Se deja que la mezcla de poliol/isocianato reaccione durante 30 s.
5. Se aumenta la presión hasta 15 MPa y se mantiene la presión constante durante 9 minutos.
- 5 6. Se libera la presión a una velocidad de despresurización de 350 MPa/s.
7. La espuma de PU obtenida se utilizará para la caracterización.

Resultados

- 10 1. Ejemplo 12: Con las materias primas enumeradas en la Tabla 7, añadiendo sólo el tensioactivo AK8850, se obtienen espumas de PU con un tamaño de celda medio en número de 4.6 μm , un porcentaje de celdas abiertas del 29.1% y una porosidad del 90.4%.
- 15 2. Ejemplo Comparativo E: Con las materias primas enumeradas en la Tabla 7, añadiendo la composición formada por AK8850 y el abridor de celdas R-501, se obtienen espumas de PU con un tamaño de celda medio en número de 52.8 μm , un porcentaje de celdas abiertas del 84% y una porosidad del 63%.
- 15 3. Ejemplo Comparativo F: Con las materias primas enumeradas en la Tabla 7, añadiendo la composición formada por AK8850 y el abridor de celdas AK9903, se obtienen espumas de PU de distribución de tamaño de celda bimodal con un tamaño de celda pequeño de 25 μm , un porcentaje de celdas abiertas del 55.8% y una porosidad del 81.4%.
- 20 4. Ejemplo 13: Con las materias primas enumeradas en la Tabla 7, añadiendo la composición formada por AK8850 y L6164 con una relación de contenido de 2:1, se obtienen espumas de PU con un tamaño de celda medio en número de 9.7 μm , un porcentaje de celdas abiertas del 78.1% y una porosidad del 82.7%.
- 25 5. Ejemplo 14: Con las materias primas enumeradas en la Tabla 7, añadiendo la composición formada por AK8850 y L6164 con una relación de contenido de 5:4, se obtienen espumas de PU con una distribución de tamaño de celda uniforme con un tamaño de celda medio en número de 6.1 μm , un porcentaje de celdas abiertas del 96.4% y una porosidad del 86%.
- 25 6. Ejemplo 15: Con las materias primas enumeradas en la Tabla 7, añadiendo la composición formada por AK8850 y L6164 con una relación de contenido de 3:7, se obtienen espumas de PU con una distribución de tamaño de celda uniforme con un tamaño de celda medio en número de 6.8 μm , un porcentaje de celdas abiertas del 92.3% y una porosidad del 85.8%.

30 Cuando se utilizan los abridores de celdas convencionales, en un sistema con CO_2 supercrítico, las espumas resultantes muestran tamaños de celdas muy grandes, porcentajes de celdas abiertas muy bajos y porosidades muy bajas. Cuando se utiliza la composición de AK8850 y L6164 con una relación de contenido específica (sobre todo de 5:4), se obtienen espumas de PU con una distribución de tamaño de celda uniforme con pequeño tamaño de celda, elevado porcentaje de celdas abiertas y elevada porosidad.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar espuma rígida de poliuretano que comprende:
 utilizar dióxido de carbono para proporcionar una presión a un primer valor predeterminado en una mezcla de polioliol, que incluye un polioliol, un catalizador y un tensioactivo;
- 5 mantener la presión en el primer valor predeterminado durante un primer tiempo predeterminado;
 mezclar un isocianato con la mezcla de polioliol para formar una mezcla de reacción de poliuretano; mantener opcionalmente la presión en la mezcla de reacción de poliuretano en el primer valor predeterminado durante un segundo tiempo predeterminado;
- 10 aumentar la presión de la mezcla de reacción de poliuretano desde el primer valor predeterminado hasta un segundo valor predeterminado mayor que el primer valor predeterminado; y
 liberar la mezcla de reacción de poliuretano a una velocidad de despresurización desde la presión tras un tercer tiempo predeterminado para preparar la espuma rígida de poliuretano, en la que el tercer tiempo predeterminado es menor que 30 minutos.
- 15 2.El método de la reivindicación 1, donde el primer valor predeterminado es desde 5 megapascales (MPa) hasta 10 MPa a una temperatura entre 40 grados Centígrados (°C) y 80 °C.
- 3.El proceso de la reivindicación 2, donde el primer tiempo predeterminado es desde 30 segundos (s) hasta 300 s.
- 4.El proceso de la reivindicación 1, donde el segundo valor predeterminado es desde mayor que 10 MPa hasta 15 MPa a una temperatura entre 31 °C y 80 °C.
- 20 5.El proceso de la reivindicación 1, donde utilizar dióxido de carbono para proporcionar la presión en el primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol incluye dióxido de carbono en estado supercrítico para proporcionar la presión en el primer valor predeterminado en la mezcla de polioliol.
- 6.El método de la reivindicación 1, donde mantener opcionalmente la presión en la mezcla de reacción de poliuretano, en el primer valor predeterminado durante el segundo tiempo predeterminado, incrementa el contenido de dióxido de carbono de la mezcla de reacción de poliuretano hasta un valor de al menos un 20 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla de polioliol tras el primer tiempo predeterminado.
- 25 7.El método de la reivindicación 1, donde la mezcla de polioliol presenta una funcionalidad media de al menos 2 y un valor de hidroxilo medio de al menos 100 mg KOH/g.
- 8.El método la reivindicación 1, donde el polioliol se selecciona del grupo que consiste en un poliéter polioliol, un poliéster polioliol o una combinación de éstos.
- 30 9.El método de la reivindicación 1, donde el isocianato se selecciona entre un isocianato alifático; un isocianato cicloalifático; un isocianato aromático, un prepolímero de poliisocianato o una combinación de éstos.
- 10.El método de la reivindicación 1, donde la velocidad de despresurización predeterminada es de al menos 350 MPa/s.
- 35 11.El método de la reivindicación 1, donde mezclar el isocianato con la mezcla de polioliol para formar la mezcla de reacción de poliuretano proporciona una relación molar de grupos isocianato a grupos dihidroxilo mayor que 1 a 1.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que incluye además aplicar un vacío a la espuma rígida de poliuretano.
- 13.Una espuma rígida de poliuretano formada mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 y que tiene un tamaño de celda medio en número no mayor que 10 µm y una porosidad no menor que 85 por ciento.
- 40 14.La espuma rígida de poliuretano de la reivindicación 13, donde la espuma rígida de poliuretano presenta una velocidad de reticulación entre 1.0 y 3.0 y un peso molecular medio (Mw) en peso por reticulación de 300 a 900.
- 15.La espuma rígida de poliuretano de la reivindicación 13, donde la espuma rígida de poliuretano presenta un contenido en volumen de celdas abiertas de 35 por ciento (%) a 95% basado en todas las celdas de la espuma rígida de PU.