

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 875**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2017 PCT/US2017/021173**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17156010**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2017 E 17712347 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3426708**

54 Título: **Espumas de poliuretano y poliisocianurato y métodos para producir las mismas**

30 Prioridad:

11.03.2016 US 201662306698 P

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

03.08.2020

73 Titular/es:

**INVISTA TEXTILES (U.K.) LIMITED (100.0%)
One St. Peter's Square
Manchester M2 3DE, GB**

72 Inventor/es:

MCADAMS, CARINA A.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 776 875 T3

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

DESCRIPCIÓN

Espumas de poliuretano y poliisocianurato y métodos para producir las mismas

5 **Campo**

La presente descripción se refiere a espumas celulares de poliuretano y poliisocianurato y métodos para producir las mismas.

10 **Antecedentes**

15 Las espumas celulares de poliuretano (PUR) y poliisocianurato (PIR) se encuentran entre los materiales aislantes más ampliamente usados y versátiles en muchas aplicaciones. Se utilizan en aplicaciones tales como, aislamiento de aparatos de refrigeración y calefacción, paneles de puertas de vertido, aislamiento para la construcción, laminación de paneles aislantes, aislamiento de espuma en spray, espumas estructurales para viviendas, laminación de madera, embalaje, etc.

20 Los polioles de poliéster aromáticos (se hacen referencia en la presente memoria como APPs) han sido utilizados en la industria del PUR/PIR durante las últimas cuatro décadas, y desempeñan una función en diversas aplicaciones de espuma rígida de PUR/PIR, que incluyen sistemas de espuma en spray de PUR. Los usos industriales de APPs incluyen la fabricación de productos poliméricos de PUR y/o PIR. Los polímeros de PUR y PIR son polifuncionales y pueden usarse como adhesivos, aglutinantes (p. ej., para fibras de madera), recubrimientos y espumas. Los beneficios conocidos incluyen una estructura celular rígida de bajo coste y excelentes propiedades que se desean para muchas aplicaciones de uso final.

25 Las espumas derivadas de poliuretano (PUR) han utilizado históricamente APPs como una manera de mejorar las propiedades físicas y otras. También se logran ventajas económicas al incorporar APPs debido a una disminución en el uso de materia prima más costosa y otros polioles a base de petróleo.

30 La patente US-4.608.432 se refiere a un proceso para preparar una mezcla de productos de polioliol de poliéster auto-compatibilizantes de bajo índice de acidez a base de tereftalato de polialquilenol.

La patente US-4.644.027 se refiere a polioles de poliéster de ftalato que comprenden productos de reacción de un compuesto de ácido ftálico, un compuesto de diol de bajo peso molecular y un compuesto hidrófobo, que se compatibilizan con agentes de soplado de fluorocarbono.

35 La patente EP 2 565 226 A1 describe polioles de poliéster-éter adecuados para la formación de espumas rígidas de poliuretano.

40 Las patentes US-4.644.047 y US-4.644.048 se refieren a polioles de poliéster de ftalato que comprenden productos de reacción de un compuesto de ácido ftálico, un compuesto diol de bajo peso molecular y un compuesto surfactante que se proporcionan compatibilizados con agentes de soplado de fluorocarbono.

45 En la industria de aislamientos de espuma rígida que utiliza espumas de PIR/PUR, se desea la fabricación de espumas rígidas con una estructura celular fina para proporcionar propiedades aislantes mejoradas (es decir, mayor valor de R). Al hacer reaccionar el componente del lado A (isocianatos orgánicos) con el componente del lado B (emulsión de polioliol) en presencia de un agente de soplado, se requiere de un buen equilibrio entre las estructuras espumantes y estructuras celulares únicas, con límites celulares bien formados. Es necesaria una elección adecuada del surfactante durante la etapa AB reactiva, para desarrollar una estructura celular aceptable y tener menos defectos. Sin embargo, aún existen problemas en esta etapa con las células alargadas y las estructuras celulares colapsadas, lo que puede afectar negativamente a las propiedades estructurales, de resistencia mecánica y de aislamiento de la estructura final de la espuma, especialmente en sistemas que utilicen agentes de soplado de hidrocarburos.

50 Los agentes de soplado de hidrocarburos adecuados incluyen hidrocarburos C₅, tales como n-pentano, iso-pentano, ciclopentano y mezclas de los mismos. Durante el proceso de espumación que incluye isocianatos (componente del lado A) y emulsión de polioles (componente del lado B), los hidrocarburos como agentes de soplado deben homogeneizar y compatibilizar suficientemente en la matriz de emulsión AB reactiva. Esto es importante para dispersar uniformemente el agente de soplado, de manera que se forme una sustancia celular estable bien formada, con estructuras celulares redondas. Dichas estructuras celulares finas muy redondeadas tendrán propiedades de espuma deseables, tales como estabilidad dimensional, resistencia mecánica, facilidad de procesamiento y rendimiento de aislamiento.

60 Por lo tanto, existe una necesidad industrial de concebir alternativas en las que el agente de soplado de hidrocarburos pueda estar lo suficientemente estabilizado en la matriz de la emulsión AB reactiva. La presente descripción trata esta necesidad insatisfecha, mediante una emulsión modificada de polioles que comprende APPs como el componente del lado B que pueda homogeneizar suficientemente el agente de soplado de hidrocarburos C₅ durante el proceso de espumación. Se pueden ver las ventajas de proporcionar esta mejor matriz de emulsión para la industria de la espuma de PUR/PIR, por las mejores propiedades y rendimiento de la espuma, como se describe en la presente descripción.

65

Resumen

Según la presente descripción, se trata la necesidad de que haya polioles (componente del lado B) con buena interacción y compatibilidad con el agente de soplado en el proceso de fabricación de PIR/PUR, al hacer reaccionar previamente el polioliol con un copolímero específico de bloque EO/PO (óxido de etileno/óxido de propileno) para producir una matriz de emulsión modificada de polioliol de poliéster, que proporciona un precursor de lado B estabilizado o espuma en presencia del agente de soplado y, posteriormente, forma una reacción de isocianato-polioliol estable durante la reacción espumante. Se observa que la facilidad de procesamiento, estabilidad dimensional, resistencia mecánica y propiedades aislantes de los productos de espuma finales mejoran significativamente.

Así, en un aspecto, la presente descripción proporciona una espuma que se forma al:

- (a) hacer reaccionar un polioliol con un copolímero de bloque EO/PO que tenga un peso molecular promedio de 1.000 a 20.000 g/mol, para formar una composición precursora de espuma homogénea que tiene una viscosidad en el intervalo de 100 a 10.000 centipoises, por ejemplo, 1.000 a 6.000 centipoises, determinada a 25 °C, según el método ASTM D-4878; y
- (b) poner en contacto el precursor de espuma homogéneo de (a) con isocianato y un agente de soplado libre de halógeno.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un precursor de espuma homogéneo que comprende el producto de reacción de un polioliol de poliéster y un copolímero de bloque EO/PO, en donde el copolímero de bloque EO/PO tiene un peso molecular promedio de ≥ 1.000 a ≤ 20.000 g/mol, y el precursor de espuma homogéneo tiene una viscosidad en el intervalo de ≥ 100 a ≤ 10.000 centipoises, determinado a 25 °C, según el método ASTM D-4878.

En otro aspecto más, la presente descripción proporciona un método para elaborar espuma que comprende:

- (a) hacer reaccionar un polioliol de poliéster con un copolímero de bloque EO/PO, en donde el copolímero de bloque EO/PO tiene un peso molecular promedio de ≥ 1.000 a ≤ 20.000 g/mol, para formar un precursor de espuma homogéneo que tiene una viscosidad en el intervalo de ≥ 100 a ≤ 10.000 centipoises, determinado a 25 °C, según el método ASTM D-4878; y
- (b) poner en contacto el precursor de espuma homogéneo de (a) con isocianato y un agente de soplado no halogenado bajo condiciones de espumación.

Descripción detallada

Salvo que se defina de otra forma, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente descripción tienen el mismo significado que entiende normalmente el experto en la técnica a la que pertenece la presente descripción. Aunque cualquier método y materiales similares o equivalentes a los que se describen en la presente memoria también se pueden usar en la práctica o pruebas de la presente descripción, los métodos y materiales preferidos se describen a continuación.

Todas las composiciones porcentuales se proporcionan en porcentajes en peso o % en peso, salvo que se indique lo contrario. Cuando se hace referencia a soluciones o mezclas de componentes, los porcentajes se refieren a porcentajes en peso del componente con respecto a la composición total, salvo que se indique lo contrario.

Todos los pesos moleculares promedio de los polímeros son pesos moleculares promedios ponderados, salvo que se indique lo contrario.

El término “valor hidroxilo” (abreviado como HV) o “número hidroxilo” (abreviado como HN) indica la cantidad total de grupos hidroxilo (-OH) residuales presentes en el material. El HV o HN se representa como mg KOH/gm (*es decir*, miligramos de KOH por gramo de muestra) y se mide según métodos muy conocidos, tales como el estándar ASTM D-1957, ASTM E-1899 o ASTM D-4274.

La expresión “funcionalidad promedio” o “funcionalidad de hidroxilo promedio” de un polioliol indica el número de grupos -OH por molécula, de promedio. La funcionalidad promedio de un isocianato hace referencia al número de grupos -NCO por molécula, de promedio.

El término “valor ácido” (abreviado como AV) o “número ácido” (abreviado como AN) indica la concentración de grupos de ácido carboxílico presentes en el material. El AV o AN se representa en términos de mg KOH/gm (*es decir*, miligramos de KOH por gramo de muestra) y se mide según métodos muy conocidos, tales como el estándar ASTM-D-4662 o ASTM D-1613.

El término “espuma” se utiliza para referirse a una estructura celular que se produce mediante un proceso de expansión, conocido como “espumación”, y que también tiene, de forma comparativa, un bajo peso por unidad de volumen (o densidad) y una baja conductividad térmica. La estructura celular se compone de límites celulares bien definidos, en donde un componente de baja densidad (tal como gas) se dispersa y confina dentro de las células que se distribuyen a lo largo de una fase continua (líquida o sólida). Las espumas celulares pueden ser ligeras o pesadas, porosas o densas, semirrígidas o rígidas, o de materiales esponjosos flexibles, dependiendo de la aplicación de uso final. Las espumas rígidas son, habitualmente, la forma solidificada de una matriz líquida continua llena de células o burbujas llenas de gas

dispersadas dentro de la matriz. Las espumas rígidas, frecuentemente, se utilizan como aislantes para disminución del ruido, amortiguación de golpes y/o como aislantes térmicos en la construcción, en la tecnología de refrigeración y calefacción (p. ej., aparatos domésticos), para producir materiales compuestos (p. ej., elementos de tipo sándwich para tejados y fachadas), y para material de imitación de madera, material de modelado y para embalaje.

5 Las presiones reflejadas en libras por pulgada cuadrada manométrica (Psig) son con respecto a una atmósfera. Una libra por pulgada cuadrada es aproximadamente 6,895 kilopascales (kPa). Una atmósfera es equivalente a 101,325 kPa o aproximadamente 14,7 libras por pulgada cuadrada absoluta (Psia) o aproximadamente cero Psig.

10 En la presente memoria se describe una composición precursora de espuma que comprende una emulsión de poliol modificada útil como el componente de cara B en la producción de polímeros celulares de poliuretano y poliisocianurato por reacción (la reacción AB) con el componente de cara A (isocianato orgánico) en presencia de un agente de soplado. La presente emulsión de poliol modificada muestra una compatibilidad mejorada con agentes de soplado, especialmente con agentes de soplado de hidrocarburos y, en algunas realizaciones, puede conseguir tanto minimizar como incluso eliminar el surfactante que se introduce de otro modo durante la etapa AB reactiva, simplificando, además, el proceso.

15 La composición precursora de espuma descrita en la presente memoria comprende el producto de reacción de un poliol y un copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) que tenga un peso molecular promedio de aproximadamente 1.000 a 20.000 g/mol, por ejemplo, de 2.000 a 20.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 14.000 g/mol. La reacción entre el poliol y el copolímero de bloque EO/PO puede llevarse a cabo, opcionalmente, en presencia de un catalizador de transesterificación/esterificación.

20 Cualquier poliol se puede hacer reaccionar con el copolímero EO/PO para producir la composición precursora de espuma deseada, pero en algunas realizaciones el poliol puede ser un poliol poliéster, por ejemplo, un poliol de poliéster aromático. Los polioles de poliéster aromáticos adecuados comprenden los productos de reacción de anhídrido ftálico y/o ácido tereftálico con uno o más dioles alifáticos, tales como dietilenglicol.

25 La composición precursora de espuma puede tener una viscosidad de emulsión de 100 a 10.000 cps, por ejemplo, de 500 a 6000 cps, tal como de 1000 a 5000 cps, y preferiblemente de 1200 a 4000 cps, medida a 25 °C, según el método ASTM D-4878.

30 Se pueden añadir otros componentes durante la preparación de las composiciones para obtener propiedades favorables, según la presente descripción. Por ejemplo, una composición de poliol con propiedades favorables para la preparación de polímeros de PUR/PIR puede tener un relativamente bajo contenido de ácido carboxílico libre (o valor ácido). Más específicamente, una composición de emulsión de poliol adecuada para la preparación de un polímero de PUR/PIR puede tener un valor hidroxilo de aproximadamente 100 a 500 mg KOH/g de muestra, o pueden tener un valor ácido de menos 1 mg KOH/g de muestra, o inferior a 5 mg KOH/g de muestra, o preferiblemente menos de 3 mg KOH/g de muestra; o cualquier combinación de los mismos.

35 Las composiciones precursoras que se preparan mediante el método descrito pueden incluir, además, uno o más componentes adicionales conocidos por los expertos en la técnica, y dependen del uso final. Estos componentes pueden incluir otros polioles, disolventes, catalizadores, extensores de cadena, reticuladores, agentes de curado, surfactantes, agentes de soplado, cargas, ignífugos, plastificantes, estabilizadores de luz, colorantes, ceras, biocidas, minerales, micronutrientes, inhibidores, estabilizantes u otros aditivos orgánicos o inorgánicos.

40 Las composiciones precursoras que se preparan mediante el método descrito se pueden utilizar en la formación de una mezcla de resina, adecuada como un "componente del lado B" de una composición prepolimérica. La mezcla de resina puede comprender la emulsión de poliol de poliéster modificada de la presente descripción, y puede incluir, además, otros polioles, disolventes, catalizadores, extensores de cadena, reticuladores, agentes de curado, surfactantes, agentes de soplado, cargas, ignífugos, plastificantes, estabilizadores de luz, colorantes, ceras, biocidas, minerales, micronutrientes, inhibidores, estabilizantes u otros aditivos orgánicos o inorgánicos.

45 Las composiciones de emulsión que se preparan mediante el método descrito pueden incluir materiales hidrófilos seleccionados del grupo de polietilenglicoles (PEG). Por ejemplo, los PEG pueden tener un peso molecular de aproximadamente 200 a 2000, o de aproximadamente 200 a 1000, o de aproximadamente 400 a 1000.

50 La mezcla de resina descrita se puede hacer reaccionar con un isocianato polifuncional ("componente del lado B"), tal como metilen difenildisocianato (MDI) o un MDI polimérico (PMDI), para proporcionar una composición polimérica de la presente descripción. La reacción de los componentes del lado A y del lado B puede proporcionar nuevos polímeros de PUR y/o PIR, en función de las condiciones específicas implementadas.

55 Ejemplos no limitativos del componente del lado A pueden ser Mondur® MR Lite de Bayer Corporation y Rubinate® M de Huntsman Corporation. Sin embargo, no se pretende limitar el componente del lado A a los que se ilustran específicamente en la presente memoria. Por ejemplo, el componente del lado A de las formulaciones de la presente descripción puede seleccionarse de poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, prepolímeros a base de

isocianato, y mezclas de los mismos. Dichas elecciones pueden incluir, además, isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, pero también son particularmente útiles los isocianatos aromáticos y, especialmente, los aromáticos multifuncionales.

El componente del lado B puede ser una mezcla de resina que contenga uno o más polioles de Mannich, uno o más polioles de poliéster, y uno o más polioles de poliéter (así como polioles de la presente descripción). Además, el componente del lado B puede contener catalizadores, surfactantes, ignífugos y/o agentes de soplado. Un ejemplo de polioliol de Mannich es Jeffol® R-425X que comercializa Huntsman Corp. Ejemplos no limitativos de polioles de poliéster aromáticos incluyen polioles Terate® HT 5500, Terate® HT 5510, Terate® HT 2000, etc., que comercializa INVISTA S.à r.l. Un ejemplo de polioliol de poliéter es Voranol™ 360 de Dow Corp.

Para elaborar una espuma, la composición de la emulsión precursora se puede hacer reaccionar con un isocianato orgánico en presencia de un agente de soplado de no nonil-fenol libre de halógeno en condiciones suficientes para desarrollar una sustancia de matriz celular que tenga un peso por unidad de volumen de al menos 1,5 lb/ft³ y un valor R de aislamiento superior a 6. Composiciones de espuma adecuadas comprenden el producto de reacción de una mezcla que comprende:

- a) de 10 a 50 % en peso de la composición precursora;
- b) de 30 a 80 % en peso de isocianato orgánico;
- c) de 0 a 10 % en peso de componente hidroxilado que no sea polioliol de poliéster aromático;
- d) de 0 a 5 % en peso de un catalizador;
- e) de 1 a 20 % en peso de un hidrocarburo como agente de soplado; y
- f) de 0 a 5 % en peso de un surfactante.

La espuma de PUR/PIR se puede producir en diferentes relaciones de volumen de composición precursora y poliisocianato, para obtener un determinado índice de isocianato. Las relaciones se mencionan, normalmente, como A:B, en donde "A" (o componente del lado A) es el poliisocianato, y "B" (o componente del lado B) es la mezcla de resina. En una realización, la relación puede ser de aproximadamente 1:1 a 3:1.

El uso de polímeros de PUR y/o PIR de la presente descripción puede incluir varias aminas y poliaminas como extensores de cadena, reticuladores, agentes de curado en aplicaciones de recubrimientos. En otras realizaciones, los polímeros de PUR y/o PIR de la presente descripción se pueden usar para composiciones reforzadas con fibras, tales como un compuesto reforzado con fibra de madera. En algunas otras realizaciones, el uso de polímeros de PUR y/o PIR de la presente descripción puede proporcionar una composición de espuma que comprende una composición de prepolímero, según la presente descripción, con un agente de soplado adecuado. La composición de espuma puede ser espuma en spray.

El isocianato puede incluir cualquier isocianato con una funcionalidad promedio de al menos 2, que se puede usar para hacer una espuma adecuada de poliuretano (PUR) y/o poliisocianurato (PIR).

Los polímeros de poliuretano (PUR) y/o de poliisocianurato (PIR) son útiles según el proceso descrito. El polímero de PUR y/o de PIR puede incluir una composición de polioliol de poliéster y una composición de mezcla de resina que contenga una composición de polioliol de poliéster, según la presente descripción, un catalizador, un surfactante y un agente de soplado. La composición de polioliol de poliéster puede incluir cualquiera de las composiciones de polioliol que se describen en la presente memoria. Además, el catalizador, el surfactante y el agente de soplado pueden ser cualquiera del catalizador, el surfactante y el agente de soplado que se describen en la presente memoria. En una realización, la composición de polioliol puede estar presente en una cantidad tal que la espuma producida a partir del polímero de PUR y/o de PIR tenga un contenido de base biológica de hasta 20 % en peso del carbono orgánico total en la espuma, o hasta 15 % en peso del carbono orgánico total en la espuma.

En el caso de las aplicaciones de espuma, los polímeros de PUR/PIR, obtenidos utilizando las mezclas de resinas de la presente descripción, se pueden espumar mediante el uso de un agente de soplado. El agente de soplado es un material volátil que se licúa y expande dentro de la composición polimérica solidificante, produciendo burbujas en el material, que luego se encuentran presentes en la estructura final de espuma que contiene el producto de reacción polimérico sólido. Las espumas pueden ser adherentes también, dependiendo de la naturaleza del objeto con el que entren en contacto, y se pueden utilizar como aislamiento, embalaje y similares. O, la espuma se puede configurar sin adherencia, produciendo bloques de espuma sólidos, láminas, chips de embalaje y similares.

El agente de soplado puede ser un hidrocarburo que tenga de 3 a 7 átomos de carbono, agua, dióxido de carbono, y una mezcla de los mismos. El hidrocarburo puede incluir butano, n-pentano, i-pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, cada uno de sus análogos de alqueno y una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el agente de soplado es de aproximadamente 1 a 20 % en peso, o preferiblemente de entre 12 y 15 % en peso, de la composición de mezcla de resina.

El proceso descrito, las emulsiones y las espumas incluyen el uso de una composición de polioliol de poliéster aromático en una composición de emulsión de polioliol para polímero de PUR/PIR. Realizaciones de la presente descripción se refieren a la fabricación de espumas derivadas de PUR/PIR que utilizan agentes de soplado basados en hidrocarburos, como se describió anteriormente, con o sin el agua a alto índice. La espuma formada tiene características físicas y

aislantes adecuadas (p. ej., que tienen un valor R mayor de 6 y una resistencia a la compresión paralela superior a 20 psig en un peso por unidad de volumen, o densidad, menor de 1,6 lb/ft³), así como tiene una friabilidad superficial baja, según el método de prueba de friabilidad descrito en otra parte de la presente memoria.

5 Las composiciones de emulsión de la presente descripción pueden prepararse mediante métodos conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, las composiciones que contienen la mezcla de resina pueden añadirse a un tanque de mezcla y mezclarse en condiciones ambientales y, si el tanque de mezcla es de presión, el agente de soplado puede añadirse al final, y todas las composiciones mezclarse durante un período de tiempo hasta que se produzca una mezcla homogénea.

10 En algunas realizaciones, la composición de emulsión que contiene un poliol de poliéster aromático, un catalizador, un surfactante y un agente de soplado, puede utilizarse para producir espumas de PUR/PIR con un índice de NCO en el intervalo de aproximadamente 110 a 450. En algunas realizaciones, la composición de emulsión de poliol puede tener una funcionalidad promedio de al menos aproximadamente 1,5 y un valor hidroxilo general de al menos aproximadamente 120.

15 Ejemplos

Materiales que se utilizan en los Ejemplos

20 Como se utiliza en la presente memoria, el término "Terate® HT-2000" hace referencia a un poliol de poliéster aromático que lo fabrica INVISTA y con el nombre comercial poliol INVISTA Terate® HT 2000.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "Terate® HT-5500" hace referencia a un poliol de poliéster aromático que lo fabrica INVISTA y con el nombre comercial poliol INVISTA Terate® HT 5500.

25 Como se utiliza en la presente memoria, el término "Terate® HT-5510" hace referencia a un poliol de poliéster aromático que lo fabrica INVISTA y con el nombre comercial de poliol INVISTA Terate® HT 5510.

30 Como se utiliza en la presente memoria, el término "TCPP" hace referencia a fosfato de tris(2-cloro-1-metiletil). La concentración (min.) de 95 % de TCPP se comercializa por Sigma-Aldrich, ICL, Supresta, Albemarle, Shekoy, Cellchem y otros proveedores comerciales.

35 Como se utiliza en la presente memoria, el término "PEG-600" hace referencia a polietilenglicol (n.º CAS: 25322-68-3) que tiene el peso molecular promedio en el intervalo de 570-630. El glicol PEG-600 se comercializa por Fisher Scientific, BASF, Lambert Technologies, Dow, Brenntag, Polioles y otros proveedores comerciales. Otro ejemplo de polietilenglicol adecuado es PEG-400, que tiene el peso molecular promedio en el intervalo de 400.

40 En los ejemplos de la presente descripción se utilizan materiales comerciales de ácido ftálico, ácido tereftálico (PTA) y dietilenglicol (DEG). En los ejemplos de la presente descripción se utilizan modificadores disponibles y que se conocen industrialmente, tales como ácidos alifáticos y/o aceites naturales.

Como se utilizan en la presente memoria, el Polycat® 46 y el Dabco® K-15 son una clase de catalizadores de trimerización de isocianato que se conocen industrialmente. Estas son sales carboxilato de metal alcalino, tales como acetato de potasio acetato, octoato de potasio.

45 Como se utiliza en la presente memoria, el Polycat® 5 es un cocatalizador que se sabe que cataliza la reacción de agua con isocianato.

50 Como se utiliza en la presente memoria, los surfactantes de silicona de la serie TEGOSTAB® B para espumas de célula cerrada están disponibles comercialmente de Evonik Industries.

55 Como se utiliza en la presente memoria, el término "copolímero de bloque EO/PO" hace referencia a una clase de surfactantes no iónicos bajos en espuma, de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Estos se describen, generalmente, como que tienen una estructura química general de la forma (PEO)_a-(PPO)_b-(PEO)_c o (PPO)_x-(PEO)_y-(PPO)_z, en donde "PEO" y "PPO" hacen referencia a poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), respectivamente, y los subíndices "a", "b", "c", "x", "y", y "z" son las unidades de repetición de monómero que se polimerizan; siendo los monómeros, EO y PO. Ejemplos no limitativos de tales copolímeros de bloque EO/PO se describen y son accesibles en el sitio web www.ineos.com.

Métodos de prueba que se utilizan en los Ejemplos

60 La determinación del número ácido (AN) o valor ácido (AV) se realiza según el método ASTM D-4662. La unidad de medida del número ácido es mg KOH/g de muestra.

65 La determinación del número hidroxilo (HN) o valor hidroxilo (HV) se realiza según el método ASTM D-4274. La unidad de medida del número hidroxilo es mg KOH/g de muestra.

ES 2 776 875 T3

El contenido de agua en la muestra se determina según el método ASTM D-4672. El contenido de agua se mide como el % en peso en relación al peso total de la muestra.

5 La viscosidad de la muestra a 25 °C se determina según el método ASTM-D-4878. La viscosidad se mide en unidades de centipoise (cps).

10 Prueba de friabilidad: como se describe en las patentes US-3.933.698 y 4.071.482, una prueba de friabilidad superficial se realiza utilizando el método de prueba del dedo. La espuma se produce en una sola taza, por medio de la mezcla con una máquina de ambos componentes del “lado A” y del “lado B” entre sí. Al reaccionar las sustancias químicas, la espuma producida se eleva por encima del borde de la taza. La parte superior de la espuma se denomina corona. A distintos intervalos de tiempo, se frota con una uña a lo largo de la corona con una ligera presión hacia abajo. La friabilidad superficial se constata como Alta, Moderada o Baja. Una calificación Alta indica un desmenuzamiento superficial considerable, una calificación Moderada indica un ligero desmenuzamiento superficial, y una calificación Baja indica que no hay desmenuzamiento superficial.

15 Las propiedades de la espuma se miden según diversos métodos de prueba estándares. El factor-K se mide según el Método de prueba estándar ASTM C518-04 para comprobar las Propiedades de transmisión térmica en estado estable por medio del aparato medidor de flujo de calor. El contenido de células cerradas se determina como 100 % menos el contenido de células abiertas, que se mide según el Método de prueba estándar ASTM D6226-05 para el Contenido de células abiertas de plásticos celulares rígidos. La estabilidad dimensional de la edad húmeda se mide según el Método de prueba estándar ASTM D126-04 para la Respuesta de plásticos celulares rígidos al envejecimiento térmico y húmedo. La densidad de la espuma se mide según el Método de prueba estándar ASTM D1622-93 para la Densidad aparente de los plásticos celulares rígidos. La resistencia a la compresión se mide según el Método de prueba estándar ASTM D1621-94 para las Propiedades de compresión de los plásticos celulares rígidos. Los métodos estándares ASTM son de ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, EE. UU., www.astm.org.

20 Los siguientes términos se utilizan según ASTM D7487-13 “Práctica estándar para materias primas de poliuretano: Prueba de taza de espuma de poliuretano”.

30 “Tiempo de crema” o “CT”, es el momento en que las burbujas empiezan a hacer que el nivel de líquido aumente.

“Tiempo del gelificación” o “GT”, es el momento en el que ya no se puede tirar de los hilos durante la reacción de espumado.

35 “Tiempo sin adherencia” o “TFT” es el momento cuando la espuma ya no es ni pegajosa ni adherente.

Como se utiliza en la presente memoria, el término “Fin de aumento” o “E.R.”, es el momento en que la espuma deja de aumentar durante el procesos de espumado.

40 Como se utiliza en la presente memoria, el término “Índice de isocianato” es la relación de cantidad de isocianato que se utiliza con respecto a la cantidad teórica de isocianato que se necesita para hacer reaccionar todos los grupos OH disponibles en una formulación.

45 Como se utiliza en la presente memoria, el término “Factor-K” es una medida del calor, en las Unidades térmicas británicas (BTUs), que pasa a través de una superficie de espuma de 1 pulgada de espesor y 1 ft² de área, durante 1 hora, por cada intervalo de temperatura de grado Fahrenheit (o °F).

50 Como se utiliza en la presente memoria, el término “Valor de R” es el inverso del Factor-K, y es una medida de la resistencia térmica de un material en particular, tal como una espuma rígida.

55 Las espumas, según la presente descripción, se generan a través de preparaciones mezcladas manualmente. También se generan diversas espumas a partir de laminadores piloto. El rendimiento de la espuma se monitoriza mediante procedimientos establecidos en los métodos estándares, a saber, ASTM D-1622 para las mediciones de densidad, ASTM C-518 para los datos de Factor-K iniciales y de antigüedad, ASTM D-2126 para la estabilidad dimensional y ASTM D-1621 para la resistencia a la compresión.

60 Los polioles se caracterizan por acidez, valores hidroxilo y viscosidades a 25 °C. El número ácido (AN) total y los valores hidroxilo (OH) se determinan utilizando los métodos estándares de valoración. Las mediciones de viscosidad dinámica se realizan a 25 °C en un viscosímetro Brookfield.

Ejemplo 1 - Incorporación de copolímero de bloque EO/PO durante la síntesis del polioli de poliéster aromático

65 Se hace reaccionar en un recipiente de reacción de 3 litros equipado con un agitador, camisa de transferencia de calor y atmósfera inerte, aproximadamente 542 g de anhídrido ftálico, aproximadamente 567 g de ácido tereftálico (PTA), aproximadamente 1320 g de dietilenglicol (DEG) y aproximadamente 156 g de otros modificadores, incluyendo ácidos hidroxifálticos y/o aceites naturales, opcionalmente, en presencia de un catalizador de

esterificación, tal como tetra-butil titanatos u otros titanatos orgánicos. Las condiciones de reacción son 1 atm. de presión, aproximadamente 200-240 °C de temperatura y bajo un chorro de nitrógeno. El valor ácido de la mezcla de reacción se monitoriza mediante el muestreo periódico de la mezcla de reacción. Se añaden aproximadamente 38 g de copolímero de bloque de EO/PO [PM promedio = 10000-14000, %EO = 50 a 80 %] gradualmente, cuando el valor ácido de la mezcla de reacción caiga por debajo de 2. La reacción se completa y el producto se recupera tras enfriarse. El producto, polioli de poliéster aromático, se analiza para tener un valor ácido de 1,75 mg KOH/g, un valor hidroxilo de 260 mg KOH/g y una viscosidad de 4505 cps, medida a 25 °C.

Ejemplo 2 - Reacción de copolímero de bloque EO/PO con polioli de poliéster aromático

Utilizando el recipiente de reacción de 3 litros, como se describe en el Ejemplo 1, varios polioles de poliéster aromáticos disponibles comercialmente se hacen reaccionar con un copolímero de bloque EO/PO, como en el Ejemplo 1. Para cada preparación, se utilizan aproximadamente 2948 g de polioli de poliéster aromático, para reaccionar con aproximadamente 53 g de copolímero de bloque EO/PO. Las condiciones de reacción son 1 atm. de presión, aproximadamente 190-235 °C de temperatura, y aproximadamente 2-3 horas de tiempo de reacción.

La Tabla I representa estas preparaciones y las propiedades medidas de los productos de polioli recuperados.

Tabla I

Identificador de producto	Polioli "A"	Polioli "B"	Polioli "C"
Polioli comercial utilizado	Polioli Terate® HT 5500	Polioli Terate® HT 2000	Polioli Terate® HT 5510
Peso molecular promedio	477,4	547,3	431,5
(en peso, gramos)			
Polioli de poliéster aromático	2947,5	2947,5	2947,5
Copolímero EO/PO	52,5	52,5	52,5
Contenido de copolímero EO/PO (mol %)	0,06	0,07	0,05
Condiciones de reacción			
Temperatura superior (Grados C)	190-235	190-235	190-235
Tiempo en la temperatura superior	2 a 3 horas	2 a 3 horas	2 a 3 horas
Análisis del producto			
Valor ácido, mg KOH/g	< 1	1,5	1,8
Núm. hidroxilo, mg KOH/g	235	210	260
Viscosidad a 25 °C, cps	3000	6000	4500

Ejemplo 3 - Incorporación de copolímero de bloque EO/PO durante la síntesis del polioli de poliéster aromático

Utilizando el recipiente de reacción de 3 litros y el procedimiento general, como se describe en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar aproximadamente 492 g de anhídrido ftálico, aproximadamente 567 g de ácido tereftálico (PTA), aproximadamente 1487 g de dietilenglicol (DEG), y aproximadamente 359 g de otros modificadores, que incluyen ácidos alifáticos y/o aceites naturales, opcionalmente, en presencia de un catalizador de esterificación. Las condiciones de reacción son 1 atm. de presión, aproximadamente 200-240 °C de temperatura y bajo un chorro de nitrógeno. El valor ácido de la mezcla de reacción se monitoriza mediante el muestreo periódico de la mezcla de reacción. Se añaden aproximadamente 30g de copolímero de bloque EO/PO [PM promedio = 10000-14000, %EO = 50 a 80 %] gradualmente cuando el valor ácido de la mezcla de reacción caiga por debajo de 1. La reacción se completa y el producto se recupera tras enfriarse. Se preparan dos lotes utilizando dos variedades diferentes de copolímeros de bloque EO/PO disponibles comercialmente con un peso molecular promedio en el intervalo de 10000-14000.

La Tabla II representa estas preparaciones y las propiedades medidas de los productos de polioli recuperados.

Tabla II

Identificador de producto	Polioli "D"	Polioli "E"
Copolímero de bloque EO/PO	30 g de PM 14.000	30 g de PM 12.000
Análisis del producto		
Valor ácido, mg KOH/g	0,9	0,9
Núm. hidroxilo, mg KOH/g	240	239
Viscosidad a 25 °C, cps	3100	3050

Ejemplo 4(a-h) - Preparaciones de emulsión utilizando el Polioli "A" del Ejemplo 2

Se preparan diversas soluciones de emulsión de precursor de espuma, según los procedimientos que se describen en la presente memoria, y utilizando el Polioli "A" del Ejemplo 2. Las preparaciones incluyen variaciones en los componentes del precursor de espuma que se utilicen, principalmente, la presencia/ausencia de modificador, diferentes hidrocarburos C₅ como agentes de soplado, tipos de surfactantes y de niveles. Se utiliza el polioli Terate® HT-5500 para desarrollar datos comparativos en paralelo frente a cuando se utiliza el Polioli "A".

La Tabla III (Ejemplos 4a-h) a continuación, representa la viscosidad de la emulsión, medida en cps a 25 °C, del componente del lado B compatibilizado preparado.

10 Tabla III

Núm.	4(a)	4(b)	4(c)	4(d)	4(e)	4(f)	4(g)	4(h)
Polioli utilizado	Terate® HT 5500	Polioli "A"	Terate® HT 5500	Polioli "A"	Terate® HT 5500	Polioli "A"	Terate® HT 5500	Polioli "A"
Modificador	-	-	-	-	Polietilenglicol (PM 400-1000)			
Agente de soplado	n-pentano		50/50 iso-/n-pentano			70/30 ciclo/iso-pentano		
Surfactante	TEGOSTAB® B84504			TEGOSTAB® B8489			TEGOSTAB® B84504	
Polioli	33-34		33-34		33-34		33-34	
Ignífugo	4-4,5		4-4,5		4-4,5		4-4,5	
Catalizadores	1,5		1,5		1,4		1,7	
Surfactantes	0,65		0,65		0,93		1,1	
Agua	0,2		0,2		0,2		0,14	
Agente de soplado	7-8		7-8		7-8		7-8	
Tiempo de mezclado	Viscosidad de la emulsión (cps) medida a 25 °C							
20 seg	2334	2642	2355	2805	328	2560	471	2621
45 seg	2764	3584	2928	3481	533	3276	492	2969
90 seg	2683	3707	2785	3809	594	3522	451	2867

Ejemplo 5(a-h) - Preparaciones de emulsión utilizando el Polioli "B" del Ejemplo 2

15 Se preparan diversas soluciones de emulsión de precursor de espuma, según los procedimientos que se describen en la presente memoria, y utilizando el Polioli "B" del Ejemplo 2. Las preparaciones incluyen aproximadamente 27-28 partes de polioli, 1-1,5 partes de catalizadores, aproximadamente 2-2,5 partes de componente ignífugo (TCPP, o similar), aproximadamente 1 parte de surfactante (p. ej., TEGOSTAB® B8871, o similar), aproximadamente 0,2 partes de agua, y aproximadamente 6-7 partes de agente de soplado de hidrocarburo C₅ (variado). Se utiliza el polioli Terate® HT-2000 para desarrollar datos comparativos en paralelo frente a cuando se utiliza Polioli "B".

La Tabla IV (Ejemplos 5a-h) a continuación, representa la viscosidad de la emulsión, medida en cps a 25° C, del componente del lado B compatibilizado preparado.

25 Tabla IV

Núm.	5(a)	5(b)	5(c)	5(d)	5(e)	5(f)	5(g)	5(h)
Polioli utilizado	Terate® HT 2000	Polioli "B"	Terate® HT 2000	Polioli "B"	Terate® HT 2000	Polioli "B"	Terate® HT 2000	Polioli "B"
Agente de soplado	85/15 ciclo/iso-pentano		iso-pentano		n-pentano		75/25 iso-/n-pentano	
Tiempo de mezclado	Viscosidad de la emulsión (cps) medida a 25 °C							
25 seg	139	516	945	2138	271	1777	270	1826
50 seg	180	1155	876	2113	401	1917	376	1777
100 seg	172	1209	811	1851	352	1826	368	1900
150 seg	229	1032	475	2162	253	1654	294	1794

Ejemplo 6(a-i) - Preparación de la emulsión del precursor de espuma utilizando el Polioli "C" del Ejemplo 2

El Polioli "C" del Ejemplo 2 se utiliza adicionalmente en la preparación de las soluciones de emulsión como precursores de espuma, utilizando el procedimiento que se describió en los ejemplos anteriores, excepto que se utilizan nueve surfactantes comerciales diferentes. Los niveles de componente utilizados en la preparación de cada emulsión de precursor de espuma son; aproximadamente 90 partes de polioli, aproximadamente 14-16 partes de ignífugo, aproximadamente 3-5 partes de catalizador, aproximadamente 2-3 partes de surfactante, aproximadamente 0,5 partes de agua, y aproximadamente 23-25 partes de hidrocarburo C₆, como agente de soplado. Los datos comparativos se generan, además, para el polioli Terate® HT-5510 utilizando preparaciones y niveles de componentes similares.

La viscosidad de la emulsión del precursor de espuma, medida en cps a 25 °C, se representa en la Tabla V (Ejemplos 6a-i) a continuación.

Tabla V

Núm.	Terate® HT 5510 (comparativo)	Polioli "C"
6a	2334	3256
6b	1904	2560
6c	2478	2539
6d	1515	2969
6e	880	3317
6f	1802	2908
6g	1986	3584
6h	819	3502
6i	1986	3584

Ejemplo 7(a-h) - Preparación de espuma utilizando Polioli "A" del Ejemplo 2

En este ejemplo ilustrativo, se emplea un método industrial de reacción de componentes del "lado A" y del "lado B" para preparar varias muestras de espuma celular utilizando la mezcla de resina de polioli "Polioli A" del Ejemplo 2, como el componente del lado B. En estos ejemplos se utiliza n-pentano como agente de soplado. Los surfactantes que se utilizan son todos materiales comerciales.

La Tabla VI (Ejemplos 7a-h) a continuación, representa las cantidades de ingredientes que se utilizan para la preparación de espuma y las propiedades medidas. Las propiedades de los productos de espuma que se prepararon utilizando el Polioli "A" del Ejemplo 2 se comparan con los preparados utilizando el polioli Terate® HT 5500 comercial. Se observará que los productos de espuma que se prepararon utilizando el Polioli "A" mostraron un tiempo de gelificación y un tiempo sin adherencia más largos, y menor densidad que los productos que se prepararon utilizando el polioli Terate® HT 5500.

Tabla VI

Surfactante	Pelsil 107		TEGOSTAB® B8511		Pelsil 107		TEGOSTAB® B8511	
	7(a)	7(b)	7(c)	7(d)	7(e)	7(f)	7(g)	7(h)
Identificación de la muestra	7(a)	7(b)	7(c)	7(d)	7(e)	7(f)	7(g)	7(h)
Polioli utilizado	Terate® HT 5500	Polioli "A"						
unidades de peso								
Polioli	100,0		100,0		100,0		100,0	
TCP	12-13		12-13		12-13		12-13	
Polycat® 46	0,2-0,8		0,2-0,8		0,2-0,8		0,2-0,8	
Dabco® K-15	3-4		3-4		3-4		3-4	
Surfactante	1,5-2		1,5-2		1,5-2		1,5-2	
Polycat® 5	0,1-0,6		0,1-0,6		0,1-0,6		0,1-0,6	
agua	0,25-0,7		0,25-0,7		0-0,25		0-0,25	
Agente de soplado	22-24		22-24		25-27		25-27	
Índice de isocianato	2,60		2,60		2,60		2,60	
Perfil de reactividad								
Tiempo de crema, seg	7	8	8	8	8	8	8	9
Tiempo de gelificación, seg	19	22	22	22	18	20	19	22
Tiempo sin adherencia, seg	27	29	30	32	24	28	26	28
Fin de aumento	30	31	30	30	32	31	29	34

Densidad, lb/ft ³	1,62	1,52	1,62	1,61	1,58	1,52	1,65	1,50
------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------

Ejemplo 8(a-d) - Preparación al utilizar los Polioli "D" y "E" del Ejemplo 3

5 En este ejemplo ilustrativo, se emplea un método industrial de reacción de los componentes del "lado A" y del "lado B" para preparar varias muestras de espuma celular utilizando las mezclas de resina de polioli, "Polioli D" y "Polioli E" del Ejemplo 3, como el componente del "lado-B". Los hidrocarburos C₅, a saber, n-pentano y una mezcla 75:25 de iso-pentano:n-pentano se utilizan en estos ejemplos como agente de soplado. El surfactante que se utiliza es un material comercialmente disponible con el nombre comercial de TEGOSTAB® B8871.

10 La Tabla VII (Ejemplos 8a-d) a continuación, representa las composiciones de preparación de espuma y las propiedades medidas. Las propiedades de los productos de espuma que se prepararon utilizando el polioli "D" y el polioli "E" del Ejemplo 3 se comparan con los preparados utilizando el polioli Terate® HT 5500 comercial. Se observará que los productos de espuma que se prepararon mediante el uso de los poliolos "D" y "E" mostraron valores de Factor-K inferiores, tanto inicialmente como después de 6 meses de envejecimiento, y mayor resistencia a la compresión que los productos que se prepararon utilizando el polioli Terate® HT 5500.

Tabla VII

Identificación de la muestra	8(a)	8(b)	8(c)	8(d)
Polioli utilizado	Terate® HT 5500	Polioli "D"	Terate® HT 5500	Polioli "E"
Agente de soplado	n-Pentano		75/25 iso-/n-pentano	
unidades de peso				
Polioli	100,0		100,0	
TCPP	8-10		8-10	
Polycat® 46	0,2-0,8		0,2-0,8	
Dabco® K-15	4-5		4-5	
Surfactante	1,5-2		1,5-2	
Polycat® 5	0,1-0,6		0,1-0,6	
agua	0,5-1		0,5-1	
Agente de soplado	22-24		22-24	
Índice de isocianato	3,0		3,0	
Perfil de reactividad				
Tiempo de crema, seg	14	15	12	12
Tiempo de gelificación, seg	39	36	34	33
Tiempo sin adherencia, seg	52	56	50	56
Fin de aumento	51	51	51	40
(calc.) Densidad, lb/ft ³	1,84	1,84	1,84	1,84
Factor-K				
(Inicial)	0,156	0,152	0,158	0,153
Envejecido seis meses	0,182	0,177	0,186	0,176
Resistencia a la compresión				
Paralela	46	47	46	56
Perpendicular	16	19	18	19

20 Ejemplo 9 - Preparación de espuma en un minilaminador

25 En este ejemplo ilustrativo, se emplea un método industrial de reacción de componentes del "lado A" y del "lado B" para preparar varias muestras de espuma celular utilizando la mezcla de resina de polioli "Polioli A" del Ejemplo 2, como el componente del "lado B". Se utiliza una clase C₅ de hidrocarburos como agente de soplado. Los surfactantes que se utilizan son todos materiales comerciales.

Se preparan seis muestras y se representan como "SERIE 1" a "SERIE 6" en la Tabla VIII siguiente.

30 Tabla VIII

Ident. de la muestra	8(a)	8(b)	8(c)	8(d)
Polioli utilizado	Terate® HT 5500	Polioli "D"	Terate® HT 5500	Polioli "E"

ES 2 776 875 T3

Agente de soplado	n-pentano		75/25 iso-/n-pentano	
Unidades de peso				
Poliol	100,0		100,0	
TCPP	8-10		8-10	
Polycat®	0,2-0,8		0,2-0,8	
Dabco® K-15	4-5		4-5	
Surfactante	1,5-2		1,5-2	
Polycat® 5	0,1-0,6		0,1-0,6	
agua	0,5-1		0,5-1	
Agente de soplado	22-24		22-24	
Índice de isocianato	3,0		3,0	
Perfil de reactividad				
Tiempo de crema, seg	14	16	12	12
Tiempo de gelificación, seg	39	36	34	33
Tempo sin adherencia, seg	52	56	50	56
Fin de aumento	51	51	51	40
(calc.) Densidad, lb/ft ³	1,84	1,84	1,84	1,84
Factor K				
(Inicial)	0,156	0,152	0,158	0,153
Envejecido seis meses	0,182	0,177	0,186	0,176
Resistencia a la compresión				
Paralela	46	47	46	56
Perpendicular	16	19	18	19

Agente de soplado	n-Pentano		70:30 ciclopentano:iso-pentano		iso-pentano	
Surfactante	V504		TEGOSTAB® B8871		TEGOSTAB® B84504	
Identificación de la muestra	SERIE 1	SERIE 2	SERIE 3	SERIE 4	SERIE 5	SERIE 6
Poliol utilizado	Terate® HT 5500	Poliol "A"	Terate® HT 5500	Poliol "A"	Terate® HT 5500	Poliol "A"
unidades de peso						
poliol	100,0		100,0		100,0	
TCPP	8-11		18-20		18-20	
Polycat® 46	0,2-0,8		0,0		0,0	
Dabco® K-15	3-5		3-5		3-5	
Surfactante	1,5-3		1,5-3		1,5-3	
Polycat® 5	0,1-0,6		0,1-0,6		0,1-0,6	
Agua	0,5-1		0,5-1		0,5-1	
Agente de soplado	22-24		22-24		23-25	
Índice de isocianato	2,60		3,00		3,00	
Densidad del núcleo objetivo, lb/ft ³	1,70		1,80		1,70	
Espesor del producto, pulgadas	2,0		3,0		3,0	

Ejemplo 10 - Preparación de espuma utilizando 50:50 iso:n-pentano como agente de soplado

Los métodos de preparación del Ejemplo 9 se repiten, excepto que se utiliza una mezcla 50:50 de iso:n-pentano como un agente de soplado. En comparación con las muestras que se prepararon utilizando el polioli Terate® HT 5502, la densidad medida de los especímenes que utilizaron el polioli "A" del Ejemplo 2 muestra una reducción en la densidad de espuma promedio superior a 0,05 lb/ft³. Se observa que la mejora del valor del Factor-K es de aproximadamente 0,1 unidades para las muestras que se prepararon con 50:50 iso:n-pentano como agente de soplado, y aproximadamente 0,15 unidades para aquellas que utilizan 100 % de n-pentano como agente de soplado.

Ejemplo 11 - Pruebas de espuma

Las seis muestras de espuma, según se prepararon en el Ejemplo 9, se prueban para analizar sus perfiles de reactividad, propiedades de aislamiento y estabilidad dimensional tras una exposición prolongada bajo diversas condiciones ambientales. Se prueban las condiciones de la humedad relativa (HR) del ambiente durante siete días de exposición a -40 °C y 93 °C, así como a 70 °C a aproximadamente 100 % de HR.

La Tabla IX a continuación, representa los datos medidos durante estas pruebas.

Tabla IX

		SERIE 1	SERIE 2	SERIE 3	SERIE 4	SERIE 5	SERIE 6
Perfil de reactividad							
	Tiempo de crema, seg	5	5	6	6	7	6
	Tiempo de gelificación, seg	13	14	16	17	18	18
	Tiempo sin adherencia, seg	19	20	27	28	30	30
	Densidad, lb/ft ³	1,6	1,63	1,74	1,74	1,63	1,63
Densidad de núcleo [24 h], lb/ft ³							
		1,67	1,68	1,83	1,8	1,63	1,63
Factor-K							
	Inicial	0,165	0,157	0,151	0,149	0,160	0,158
	Después de 1 mes	0,166	0,164	0,159	0,158	0,169	0,166
	Después de 3 meses	0,173	0,164	0,159	0,158	0,170	0,164
Siete días de exposición a 70 °C y 100 % de humedad relativa (HR)							
% cambio en...	Longitud	0,25	0,45	0,25	0,20	0,30	0,20
	Anchura	0,55	0,40	0,25	0,25	0,30	0,30
	Espesor	0,15	0,05	0,70	0,55	0,55	0,60
	Volumen	1,0	0,9	1,15	1,0	1,15	1,15
Siete días de exposición a 93 °C y humedad relativa (HR) ambiente							
% cambio en...	Longitud	-0,15	-0,20	-0,20	-0,20	-0,20	-0,30
	Anchura	-0,25	-0,35	-0,20	-0,25	-0,15	-0,25
	Espesor	-0,15	-0,55	-0,35	-0,45	-0,20	-0,10
	Volumen	-0,5	-1,1	-0,75	-0,95	-0,6	-0,65
Siete días de exposición a -40 °C y humedad relativa (HR) ambiente							
% cambio en...	Longitud	0,0	-0,1	0,0	-0,05	-0,05	-0,05
	Anchura	-0,10	-0,05	0,05	-0,05	0,0	-0,05
	Espesor	0,25	0,05	0,05	0,0	0,10	0,15
	Volumen	0,15	-1,0	0,10	-0,1	0,0	0,0

Ejemplo 12(a-f) - Pruebas de espuma

Se prueban varias muestras adicionales preparadas según los métodos descritos anteriormente y con niveles variables de agua y/o de agente de soplado, para determinar las medidas de reactividad, densidad y valor de R. La Tabla X a continuación, representa un resumen de los datos de las pruebas. Se utiliza el polioli "A", como se describe en el Ejemplo 2, y se desarrollan datos comparativos en paralelo utilizando el polioli Terate® HT 5500. Se observará que los productos de espuma que se prepararon utilizando el polioli "A" mostraron valores de R más altos, tanto inicialmente como después del envejecimiento térmico a 70 °C durante seis semanas, que los productos que se prepararon utilizando el polioli Terate® HT 5500.

Tabla X

	12(a)	12(b)	12(c)	12(d)	12(e)	12(f)
Muestra elaborada con...	Agua baja		Agua alta		Agente de soplado alto	
Poliol utilizado	Terate® HT 5500	Poliol "A"	Terate® HT 5500	Poliol "A"	Terate® HT 5500	Poliol "A"
Perfil de reactividad						
Tiempo de crema, seg	8	8	10	9	9	9
Tiempo de gelificación, seg	25	23	34	27	25	24
Tiempo sin adherencia, seg	36	30	47	36	36	34
Fin de aumento	37	34	48	38	38	34
Densidad, lb/ft ³	1,72	1,64	1,62	1,64	1,61	1,57
Valor de R (inicial)	6,4	6,6	6,4	6,7	6,0	6,5
Valor de R después del envejecimiento térmico a 70 °C durante seis semanas	5,8	6,0	5,6	5,9	5,5	6,0

Ejemplo 13(a-d): Ausencia de surfactante

5

Se prueban varias muestras adicionales preparadas según los métodos descritos anteriormente y tanto en presencia como en ausencia de un componente surfactante, para determinar las medidas de reactividad, densidad y valor de R. La Tabla XI a continuación, representa un resumen de los datos de la prueba. Se utiliza el poliol "A", como se describe en el Ejemplo 2, y se desarrollan datos comparativos en paralelo utilizando el poliol Terate® HT 5500. Se observará que los productos de espuma que se prepararon utilizando el poliol "A" mostraron valores de R iniciales superiores que los productos que se prepararon utilizando el poliol Terate® HT 5500. También se observará que la ausencia de surfactante, sorprendentemente, produce productos de espuma que tienen propiedades de reactividad, densidad y valor de R aceptables. Los Ejemplos 13(a) y 13(b) proporcionan, adicionalmente, datos comparativos en paralelo entre el poliol "A", como se describe en el Ejemplo 2, y el poliol Terate® HT 5500.

10

15

En los ejemplos de la Tabla XI, el agente de soplado puede ser un hidrocarburo que tenga de 3 a 7 átomos de carbono, tal como butano, n-pentano, i-pentano, ciclopentano, hexano, ciclohexano, cada uno de sus análogos de alqueno y una combinación de los mismos. En estos ejemplos se utiliza 75/25 iso-/n-pentano. En casos en los que se utilice surfactante, se pueden utilizar surfactantes basados en silicona, tales como el surfactante comercial L5162 o similar. Los catalizadores pueden incluir catalizadores de trimerización de isocianato de tipos Polycat®, Dabco®, junto con catalizadores de aminas comerciales que se utilizan en la industria de la espuma.

20

Tabla XI

Identificación de la muestra	13(a)	13(b)	13(c)	13(d)
Poliol utilizado	Terate® HT 5500	Poliol "A"	Terate® HT 5500	Poliol "A"
unidades de peso				
Poliol	85,0		85,0	
TCPP	15,0		15,0	
Catalizadores	4,0		4,0	
Surfactante	-		0,35	
agua	0,8		0,8	
Agente de soplado	20,0		20,0	
Índice de isocianato	3,00		3,00	
Densidad, lb/ft ³	1,82	1,82	1,85	1,86
Perfil de reactividad				
Tiempo de crema, seg	8	9	9	9
Tiempo de gelificación, seg	25	26	29	27
Tiempo sin adherencia, seg	43	48	51	53
Fin de aumento	37	42	49	40
Valor de R inicial	5,41	6,39	5,62	6,49

25

REIVINDICACIONES

1. Una espuma que se forma al
 - a. hacer reaccionar un polioliol que comprende un polioliol de poliéster con un copolímero de bloque EO/PO que tiene un peso molecular promedio de ≥ 1.000 a ≤ 20.000 g/mol para formar una viscosidad de la composición precursora de espuma homogénea en el intervalo de ≥ 100 a ≤ 10.000 centipoises, determinado a 25 °C, según el método ASTM D-4878; y
 - b. poner en contacto el precursor de espuma homogéneo de (a) con isocianato y un agente de soplado libre de halógeno.
2. La espuma de la reivindicación 1, en donde el peso molecular promedio del copolímero de bloque EO/PO es ≥ 4.000 y ≤ 10.000 mPas, y la viscosidad de la composición precursora de espuma homogénea está en el intervalo de ≥ 1000 a ≤ 5000 mPas.
3. La espuma de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el polioliol comprende un polioliol de poliéster aromático.
4. La espuma de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la reacción entre el polioliol y el copolímero de bloque EO/PO se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación.
5. La espuma de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente de soplado es un hidrocarburo.
6. La espuma de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que tiene un peso por unidad de volumen de al menos 24,03 kg/m³ y un valor R de aislamiento superior a 1,06 m² °C/W, medido según el método ASTM C518-04.
7. Un precursor homogéneo para elaborar espuma con un agente de soplado no halogenado, comprendiendo dicho precursor homogéneo el producto de reacción de un polioliol de poliéster y un copolímero de bloque EO/PO, en donde el copolímero de bloque EO/PO tiene un peso molecular promedio de ≥ 1.000 a ≤ 20.000 g/mol y el precursor de espuma homogéneo tiene una viscosidad en el intervalo de ≥ 100 a ≤ 10.000 centipoises, determinado a 25 °C según el método ASTM D-4878.
8. La espuma según las reivindicaciones 1 a 6 que comprende el producto de reacción de una mezcla de:
 - a) de 10 a 50 % en peso del precursor de espuma de la reivindicación 7;
 - b) de 30 a 80 % en peso de isocianato orgánico;
 - c) de 0 a 10 % en peso de componente hidroxilado que no sea polioliol de poliéster aromático;
 - d) de 0 a 5 % en peso de catalizador;
 - e) de 1 a 20 % en peso de un hidrocarburo como agente de soplado; y
 - f) de 0 a 5 % en peso de surfactante.
9. Un método para fabricar espuma que comprende:
 - (a) hacer reaccionar un polioliol de poliéster con un copolímero de bloque EO/PO, en donde el copolímero de bloque EO/PO tiene un peso molecular promedio de ≥ 1.000 a ≤ 20.000 g/mol para formar un precursor de espuma homogéneo que tiene una viscosidad en el intervalo de ≥ 100 a ≤ 10.000 centipoises, determinado a 25 °C según el método ASTM D-4878; y
 - (b) poner en contacto el precursor de espuma homogéneo de (a) con isocianato y un agente de soplado no halogenado bajo condiciones de espumación.
10. El método de la reivindicación 9 y que comprende, además, añadir catalizador a la etapa (b).