

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO 481.161	15 AI
21	22 FECHA DE PRESENTACION 31-5-79	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO 911.502	62 FECHA 1-6-78	63 PAIS EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G 18/14	64 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN ESTRATIFICADO"

71 SOLICITANTE (ES)

THE CELOTEX CORPORATION (LQM 6262 CELCELX)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1500 N. Dale Mabry Drive, Tampa, Florida 33607, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Michael J. Skowronski y Alberto DeLeon

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.850)

lfg

POOR QUALITY

Descripción

Las espumas de poliisocianurato son muy conocidas y están descritas, por ejemplo, por Moss, patente de EE.UU. 3.799.896, DeLeon, patente de EE.UU. 3.940.517 y la patente del Reino Unido Nº 1.155.768. También es conocido el empleo de las espumas de poliisocianurato como el núcleo de un estratificado que tiene una o dos hojas de encaramiento como se ha descrito, por ejemplo, por DeLeon, en la patente antes citada. Desgraciadamente, la adhesión de la hoja de encaramiento al estratificado no ha sido tan grande como se deseaba. Una mala adhesión de la hoja de encaramiento puede dar como resultado la desestratificación.

Por consiguiente, es un objeto del presente invento proporcionar una espuma de poliisocianurato mejorada que está sustancialmente exenta de las desventajas de las espumas anteriores.

Otro objeto es proporcionar una espuma de poliisocianurato mejorada que tiene una adhesión de la hoja de encaramiento mejorada sin afectar adversamente a las otras propiedades físicas y químicas de la espuma.

Un objeto adicional es proporcionar un procedimiento para preparar una espuma de poliisocianurato mejorada que tiene una adhesión mejorada de la hoja de encaramiento sin afectar adversamente las otras propiedades físicas y químicas de la espuma.

Todavía otro objeto es proporcionar un estratificado mejorado en el que la hoja de encaramiento se adhiere con firmeza al núcleo de espuma de poliisocianurato sin alterar otras propiedades ventajosas de la espuma tales como friabilidad.

El invento puede comprenderse mejor con referencia a los dibujos en los que:

la Figura 1 es la fórmula I;

la Figura 2 es la fórmula II;

la Figura 3 es la fórmula III;

la Figura 4 muestra un aparato adecuado para realizar el procedimiento del presente invento;

la Figura 5 muestra una vista en sección transversal de un estratificado del presente invento;

la Figura 6 muestra una vista en sección transversal de otro estratificado del presente invento;

la Figura 7 muestra un aparato empleado para medir la resistencia al desprendimiento del estratificado.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona una espuma de poliisocianurato que es el producto de reacción de un polimetilen-polifenilisocianato y un poliol seleccionado del grupo que consiste en trimetilolpropano etoxilado, trimetiloletano etoxilado y pentaeritrita etoxilada, en el que la relación equivalente de polimetilen-polifenilisocianato a poliol es 2:1 a 6:1. Dicha espuma de poliisocianurato presenta una adhesión mejorada con las caras.

En el aspecto más amplio del presente invento, puede emplearse cualquier polimetilen-polifenilisocianato. Los polimetilen-polifenilisocianatos preferidos tienen una funcionalidad de 2,1 a 3,2; un peso equivalente entre 120 y 180; y una viscosidad entre 150 y 2500 centipoises medida a 25°C. Una sub-clase preferida de polimetilen-polifenilisocianatos son los de fórmula I, mostrada en la Figura 1 de los dibujos, en la que n es un número entero de 0 a 8

Inclusive. La síntesis de los polimetilen-polifenilisocianatos está descrita por Seeger y otros, en la patente de EE.UU. 2.683.730 y por Powers en la patente de EE.UU. 3.526.652 en la columna 3, líneas 6-21. Ejemplos de polimetilen-polifenilisocianatos adecuados comercialmente disponibles incluyen, entre otros, los vendidos bajo las marcas registradas PAPI-20, MONDUR MRS, y MONDUR-200.

Los polioles etoxilados útiles en el presente invento son de fórmula II, mostrada en la Figura 2 de los dibujos, en la que R es hidrógeno, hidroxilo, alcohol inferior o un radical de fórmula III, mostrada en la Figura 3 de los dibujos y en la que la suma de $a + b + c + d$ está entre 2,0 y 8,0 y preferiblemente entre 2,5 y 4,0. Si la suma de $a + b + c + d$ es menor que 2,0 hay una mala adhesión de la hoja de encaramiento y si es mayor que 8,0 la espuma de poliisocianurato resultante es demasiado inflamable.

Los polioles etoxilados preferidos útiles en el presente invento son trimetilol-propano etoxilado, trimetilol-etano etoxilado y pentaeritrita etoxilada. El trimetilol-propano etoxilado es el más preferido debido al coste, disponibilidad y reactividad. La etoxilación se realiza poniendo en contacto el trimetilol-propano, el trimetilol-etano o la pentaeritrita con óxido de etileno en una relación molar de 1:2 a 1:8 y preferiblemente 1:2,5 a 1:4 para producir el polioli etoxilado. Los polioles etoxilados útiles en el presente invento tienen generalmente un índice de hidroxilo de 330 a 1600 y preferiblemente 450 a 750 y un peso equivalente de 35 a 170 y preferiblemente 75 a 125. El peso equivalente se refiere a gramos de polioli por mol de grupo hidroxilo. Ejemplos de polioles etoxilados adecuados

útiles en el presente invento se dan en la Tabla I.

TABLA I

	Nombre	Suministrador	Indice de hidroxilo	Peso equivalente	Mol de OE por mol de TMP
5	Isonol-93 (TMP-OE)	Upjohn	620	88	3.0
	4969-41 (TMP-OE)	Jefferson Chemicals	623	90	3.1
	4969-46 (PEP-OE)	Jefferson Chemicals	487	115	7.5
10	TMP-OE	Wyandotte	560	100	3.8

OE es óxido de etileno

TMP es trimetilol-propano

PEP es pentaeritrita.

El poliisocianato puede hacerse reaccionar con el poliol etoxilado variando ampliamente las relaciones molares pero reacciona generalmente a relaciones equivalentes de 2:1 a 6:1.

Puede emplearse cualquier catalizador que induzca la reacción del isocianato con el poliol e induzca la formación del anillo de isocianurato. El catalizador preferido es una mezcla en cantidades equimolares de 2,4,6-tris-(dimetil-amino-metil)-fenol y octoato de potasio. El catalizador se emplea en una cantidad que dará el perfil de reactividad deseado. Por perfil de reactividad se entiende el tiempo de crema, el tiempo de solidez y el tiempo en el que queda exenta de pegajosidad. El catalizador comprende generalmente de 0,1 a 10 y preferiblemente de 1 a 5% en peso de la mezcla de reacción.

Puede emplearse cualquier agente de expansión que dará a la espuma de poliisocianurato la densidad

aparente deseada. La densidad aparente deseada está generalmente entre 8 y 160 y preferiblemente entre 16 y 80 Kilogramos por metro cúbico. Ejemplos de agentes de expansión adecuados incluyen, entre otros, diclorofluoro-difluorocloroetano y triclorofluoro-metano o una mezcla de los dos. El agente de expansión comprende generalmente de 1 a 30 y preferiblemente comprende 5 a 20% en peso de la mezcla de reacción.

Se han obtenido resultados con éxito con copolímeros de silicona/óxido de etileno/óxido de propileno como tensioactivos. Ejemplos de tensioactivos útiles en el presente invento incluyen, entre otros, copolímeros en bloque de polidimetilsiloxano-polioxialcoholeno disponibles de Union Carbide Corporation con las marcas registradas "L-5420" y "L-5340" y de Dow Corning Corporation con la marca registrada "DC-193".

El tensioactivo comprende generalmente de 0,05 a 4, y comprende preferiblemente de 0,1 a 2% en peso de la composición.

Otros catalizadores, agentes de expansión y tensioactivos útiles en el presente invento están descritos por DeLeon, en la patente antes citada.

Las espumas de poliisocianurato en el presente invento se producen sencillamente mezclando los componentes teniendo lugar la formación de espuma y el curado. La mezcla puede realizarse de 0 a 50°C, y preferiblemente de 10 a 30°C. El procedimiento puede realizarse de forma continua o discontinua. Se ha encontrado que la espuma en el presente invento mejora la adhesión en una amplia variedad de hojas de encaramiento, tales como las de acero, aluminio,

Respectivamente a través de las tuberías 20, 21 y 22, así como las tuberías 23, 24 y 25, después de lo cual se mezclan en el cabezal mezclador 29 y se descargan de él. Los rodillos de arrastre 38, 39 cada uno de los cuales tiene una funda exterior flexible 40, 41 se hacen girar en la dirección de las flechas por una fuente de energía (no mostrada). En virtud de la rotación de los rodillos de arrastre 38, 39 el material sustrato inferior es arrastrado desde el rodillo 30, mientras que el material sustrato superior es arrastrado desde el rodillo 31. El material sustrato pasa sobre las poleas locas tales como las poleas locas 46 y 47, y se dirige a la zona de agarre entre los rodillos dosificadores 32, 33. El cabezal mezclador 29 se hace mover de un lado a otro, es decir, fuera del plano del papel en virtud de su montaje sobre un mecanismo reversible 49. De esta forma, una cantidad uniforme de material puede mantenerse aguas arriba de la zona de agarre entre los rodillos de dosificadores 32, 33. La estructura de la composición en este punto que comprende ahora un sustrato inferior 51, un sustrato superior 52 en cada lado de un núcleo 53, pasa ahora al horno 35. Mientras que en el horno 35 el núcleo se expande bajo la influencia de calor añadido por el aire caliente de las aberturas 36, 36' y debido al calor generado en la reacción exotérmica en presencia del catalizador. La temperatura dentro del horno 35 se controla variando la temperatura del aire caliente de las aberturas 36, 36', con el fin de asegurar que la temperatura dentro del horno 35 se mantenga entre 65,5 y 177°C y preferiblemente entre 93 y 138°C. La estructura compuesta 55 abandona entonces el horno 35, pasa entre la zona de agarre de los rodillos de arrastre 38, 39

y es cortada por una cuchilla 44 en paneles individuales 57, 57'.

Serán inmediatamente evidentes para los expertos en la técnica numerosas modificaciones del aparato 10. Por ejemplo, los depósitos 11, 12 y 13 pueden estar provistos de medios de refrigeración con el fin de mantener los reaccionantes a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente.

En la Figura 5 se muestra un panel de construcción estratificado 60 del presente invento. El panel de construcción 60 comprende una única hoja de encaramiento 61 que tiene sobre ella material celular 62 del presente invento.

La Figura 6 muestra un panel de construcción 70 del presente invento que tiene dos hojas de encaramiento 71 y 72 en cada lado de un material celular 73.

El invento se ilustra además por los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa. Estos ejemplos no limitativos son ilustrativos de ciertas realizaciones diseñadas por los expertos en la técnica para practicar el invento y representan el mejor modo observado para llevar a cabo el invento.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la síntesis de una nueva resina del presente invento, y un nuevo estratificado del presente invento.

Las cantidades siguientes de los ingredientes siguientes se combinan como se indica:

<u>Artículo</u>	<u>Ingredientes</u>	<u>Gramos</u>	<u>Cantidad</u> <u>Equivalentes</u>
A	Polimetilen-polifenil-isocianato	277	2,00
B	CFC ₁₃	57,0	----
C	Tensioactivo de silicona	6,0	----
D	Trimetilol-propano etoxilado	33,5	0,38
E	2,4,6-tris-(dimetilamino-metil)- -fenol	0,84	----
F	Octoato de potasio (solución al 70% en G)	2,50	----
G	Polioxietilen-glicol	6,66	----

Los productos A, B y C se mezclan juntos en un primer recipiente y se enfrían a 15,5°C. El producto D se mezcla luego con el contenido del primer recipiente. Los productos E, F y G se mezclan en un segundo recipiente y el contenido del segundo recipiente se mezcla luego con el contenido del primer recipiente. Inmediatamente después, el contenido del primer recipiente se vierte en una primera chapa de encaramiento de acero de 20 x 46 x 0,0724 cm (calibre 22). Una segunda placa idéntica se suspende 5 cm por encima de la superficie superior de la primera placa. Las dos hojas de encaramiento con la mezcla de reacción entre ellas se mantienen a 65,5°C durante 20 minutos para producir un estratificado de las dos hojas de encaramiento de acero con el núcleo de espuma resultante entre ellas. Este estratificado se ensaya en cuanto a resistencia al desprendimiento y los resultados se recogen en las columnas 10 a 13 de la Tabla II.

El polimetilen-polifenilisocianato empleado en este ejemplo tiene un peso equivalente de 138, una acidez de 0,03% HCl, una viscosidad de 2000 centipoises a 25°C y está disponible de Mobay Chemical Company, Pittsburgh, Pen-

Sylvania, con la marca registrada "MONDUR MR-200".

El tensioactivo de silicona es de Union Carbide Corporation con la marca "L-5340".

5 El trimetilol-propano etoxilado empleado en el presente ejemplo es Isonol-93, cuyas características se dan en la Tabla I.

El polioxietilen-glicol tiene un peso molecular de 200 y se emplea como disolvente para el octoato de potasio.

10 Las propiedades de la espuma y del estratificado se miden y se recogen en las columnas 4 a 13 de la Tabla II.

15 La conductividad térmica se mide directamente en un ensayador Anacon Modelo 88 de Anacon Company, Ashland, Massachusetts. Los datos recogidos en la columna 5 de la Tabla II se miden 18 días después de la formación de espuma.

20 El índice de oxígeno se mide de acuerdo con la norma ASTM D-2863-70 excepto que se emplea una muestra que medía 1,3 x 1,3 x 15 cm.

La friabilidad se mide de acuerdo con la norma ASTM C-421 en la que el ensayo se realiza durante 10 minutos.

25 La resistencia a la compresión se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1621-73, procedimiento A.

La resistencia a la tracción se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1623-72.

30 La resistencia al desprendimiento se mide en el aparato 80 mostrado en la Figura 7 de acuerdo con el procedimiento siguiente. Se emplea una muestra 81 de 20 cm de

ancho por 46 cm de largo para ensayar los valores de resistencia al desprendimiento. Esta muestra 81 se monta rígidamente en un bastidor base 82. Se fija un cuadrante de aluminio 83 con un radio d de 25 cm al borde delantero en el pie de biela de un Instron 84 modelo piso TT-D. Se aplica una velocidad de ensayo constante de 50 cm por minuto por un cable de alambre 85 unido al cuadrante de aluminio 83, después a una celda 86 por medio de dos poleas 87 y 88 con el cable 85 que pasa alrededor de ellas. Se han ensayado ambos lados de una muestra 81, la parte superior y la parte inferior, registrando tanto las cargas máximas como mínimas en kilogramos en cada caso.

Ejemplos 2-10

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que el artículo D se sustituye por el poliol citado en la columna 3 de la Tabla II. La cantidad del poliol se ajusta de tal modo que se mantenga constante el porcentaje de isocianurato. El peso del poliol se calcula empleando la fórmula siguiente:

$$\% \text{ de isocianurato} = \frac{4200 \text{ (equivalentes de NCO-equivalentes de OH)}}{\text{peso de isocianato} + \text{peso de poliol}}$$

en el que el peso está en gramos.

La cantidad del producto B se mantuvo constante a $14,5 \pm 0,5\%$ en peso basado en el peso de todos los ingredientes.

Las cantidades de los productos D y E se ajustaron dando un perfil de reactividad equivalente.

Puede verse claramente con referencia a la Tabla II que de los Ejemplos comparativos, sólo el Ejemplo 5 tiene una adhesión aceptable de las hojas de encaramiento

Como se indica por la resistencia al desprendimiento. Sin embargo, la friabilidad es indeseablemente alta, haciendo inaceptable la espuma. Todos los Ejemplos del invento tienen una resistencia inicial de al menos 3,5 kilogramos para la hoja de encaramiento superior.

Ejemplo 11

Se emplean los reaccionantes en cantidades equivalentes descritos en el Ejemplo 1 con el aparato mostrado en la Figura 4. Los productos A y B se mezclan uno con otro y se colocan en el depósito 11. Los productos C y D se mezclan uno con otro y se colocan en el depósito 12. Los productos E, F y G se mezclan juntos y se colocan en el depósito 13. El aparato 10 está provisto de una lámina de aluminio sobre los rodillos 30, 31. El estratificado producido se corta en paneles de construcción 57, 57', que tienen propiedades similares a los descritos en los Ejemplos del invento mostrados en la Tabla II.

20

25

30

25059

TABLA II

RESISTENCIA AL DESPRENDIMIENTO

Ejemplo número	Inventivo o Comparativo	3	4	5	6	7	8	9	CARA SUPERIOR		CARA INFERIOR	
									10	11	12	13
1	I	Isonol 93	Densidad Kg/m ³	Conductividad térmica Kcal/m x h x 90	Índice de Oxígeno (unidad menos)	Friabilidad Kg/cm ²	Resistencia a la compresión (Kg/cm ²) ASTM-D-1621 - 73	Resistencia a la tracción (Kg/cm ²) ASTM-D-1623-72	Kg iniciales	Kg continuos	Kg iniciales	Kg continuos
2	I	4969 - 41	32,84	0,0183	27,3	1,84	2,78	2,19	5,04	2,92	5,08	2,34
3	I	TWP-OE	30,76	0,0185	27,3	1,75	2,31	1,82	5,31	2,56	4,90	2,52
4	I	4969-46	31,56	0,0186	27,6	1,75	2,45	2,35	6,30	2,70	5,62	2,61
5	C	Etilenglicol	29,80	0,0195	27,2	2,53	2,07	1,88	3,55	2,25	2,7	1,8
6	C	Dietilenglicol	23,55	0,0221	28,9	4,86	1,44	1,50	5,76	3,19	5,08	3,19
7	C	Trietilenglicol	30,44	0,0181	28,1	1,44	2,38	2,60	0	0	0	0
8	C	Glicerina etoxilada	31,08	0,0178	27,8	1,43	2,24	2,54	0	0	0	0
9	C	Glicerina etoxilada	30,12	0,0211	27,0	3,57	1,83	1,92	0	0	0	0
10	C	Metil-glucósido	27,87	0,0188	27,0	1,59	2,12	2,16	0	0	0	0
			31,08	0,0209	26,3	2,62	1,82	1,78	0	0	0	0

Aunque el invento ha sido descrito con detalle considerable con referencia a ciertas realizaciones preferidas, se comprenderá que pueden efectuarse variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance del invento como se ha descrito antes y como se define en las reivindicaciones que se acompañan.

5

10

15

20

25

30

25059

1

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

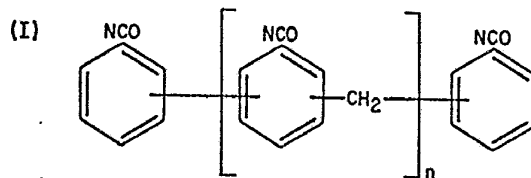
10

1ª.- Un procedimiento para obtener un estratificado, que comprende las operaciones de producir una espuma de poliisocianurato haciendo reaccionar A) un polimetilen-polifenilisocianato y B) un poliol seleccionado del grupo que consiste en trimetilol-propano etoxilado, trimetilol-etano etoxilado y pentaeritrita etoxilada, siendo de 2:1 a 6:1 la relación equivalente de A:B; y poner en contacto una hoja de revestimiento con la mezcla de reacción formadora de la espuma de poliisocianurato mientras se está llevando a cabo la reacción entre los componentes A) y B) citados.

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el polimetilen-polifenilisocianato es una mezcla de polimetilen-polifenilisocianatos de fórmula I

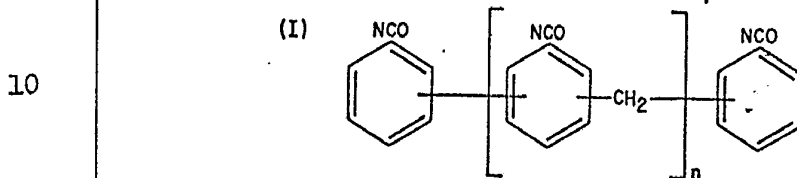
25



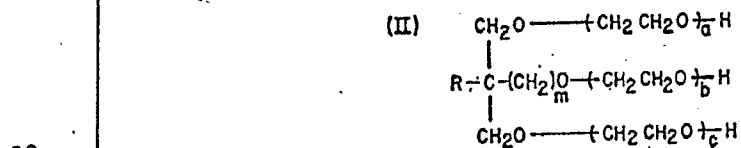
30

1 en donde la mezcla tiene: (a) una funcionalidad de 2,1 a 3,2, (b) un peso equivalente entre 120 y 180, (c) una viscosidad entre 150 y 2500 centipoises, y (d) n es un número entero de 0 a 8 inclusive.

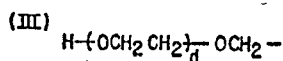
5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el componente A) es un polimetilen-polifenil isocianato de fórmula I



15 en la que n es un número entero de 0 a 8 inclusive, y el componente B) es un polioliol de fórmula II



25 en la que R es hidrógeno, hidroxilo, alcoholo inferior o un radical de fórmula III

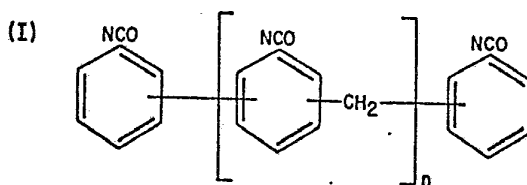


30 y la suma de $a + b + c + d$ está entre 2,0 y 8,0, siendo de 2:1 a 6:1 la relación equivalente de A:B.

1 4^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el polioliol es el producto de reacción de trimetilol-propano y óxido de etileno en una relación molar de 1:2 a 1:8.

5 5^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el polioliol tiene un peso equivalente de 35 a 170.

10 6^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que el componente A) es una mezcla de poli-fenilisocianatos de polimetileno de fórmula I



15

en donde la mezcla tiene: (a) una funcionalidad de 2,3 a 3,2, (b) un peso equivalente entre 120 y 180, (c) una viscosidad a 25°C entre 150 a 2500 centipoises, y (d) n es un número entero de 0 a 8 inclusive, y el componente B) es un polioliol que es el producto de reacción de trimetilol-propano y óxido de etileno en una relación molar de 1:2,5 a 1:4,0; comprendiendo además la mezcla de reacción formadora de espuma C) un catalizador, D) un agente de expansión, y E) un tensioactivo, en donde la relación equivalente de A:B es 2:1 a 6:1, C comprende de 1 a 5% en peso de la composición, D comprende de 5 a 20% en peso de la composición, y E comprende de 0,1 a 2% en peso de la composición.

20

25

30

7^a.-- "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN ESTRATIFICADO".

1

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5

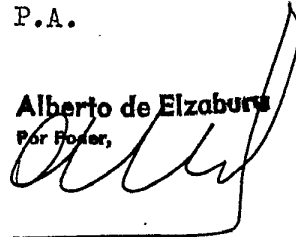
Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17. MAR 1980

P.A.

10

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



15

20

25

30

15030

JL/.

P71850

FIG. 1

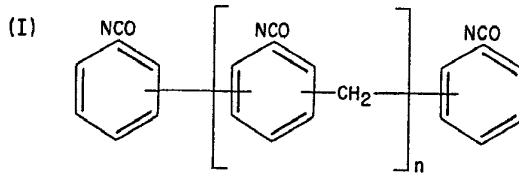


FIG. 2

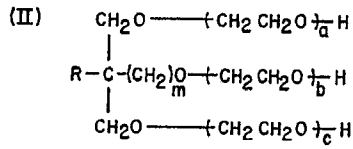


FIG. 3

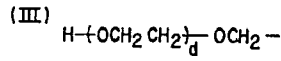


FIG. 5

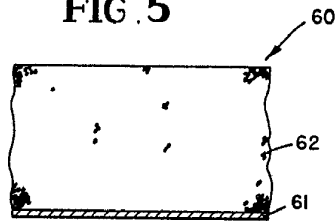


FIG. 6

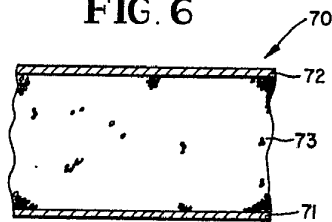
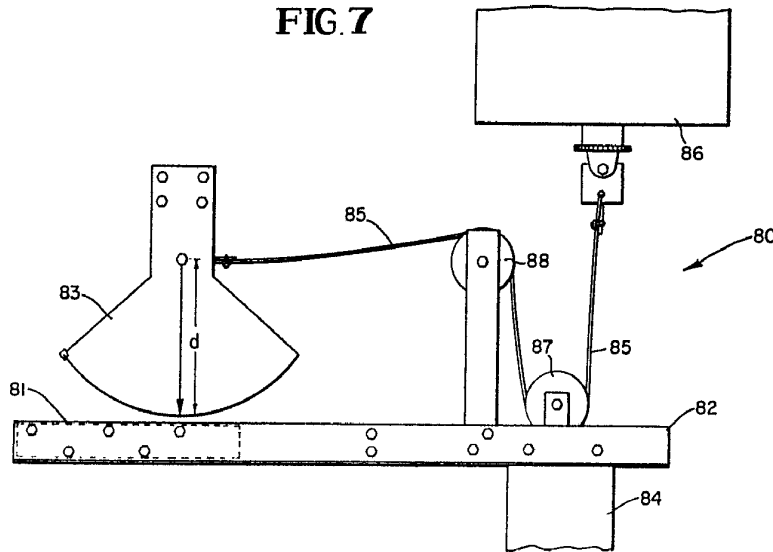
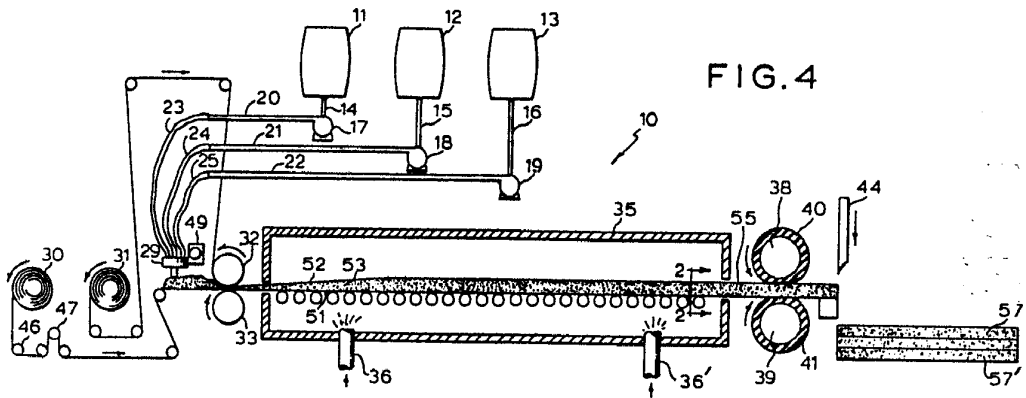


FIG. 7



Alberto de Elizaburu
 Por Poder,

P 71850



Alberto de Alzaburu
Por Poder