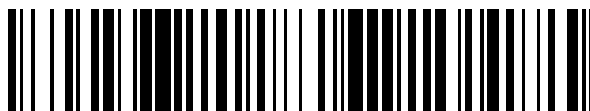


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 748**

51 Int. Cl.:

C08G 18/64 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2017** **PCT/US2017/033823**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.11.2017** **WO17205282**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2017** **E 17728958 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020** **EP 3464408**

54 Título: **Espumas de poliuretano con subproductos agrícolas**

30 Prioridad:

24.05.2016 IT UA20163719

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

05.03.2021

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

**2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**GOLINI, PAOLO;
VAIRO, GIUSEPPE;
ROBINSON, MATTHEW A. y
ADU-PEASAH, SWITHIN P.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 809 748 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 con subproductos agrícolas

Campo

- 5 Las realizaciones se refieren a espumas a base de poliuretano, por ejemplo, espumas rígidas de poliuretano, que incluyen residuos de cultivos incrustados en ellas, productos que incorporan dichas espumas a base de poliuretano, y métodos para fabricar dichas espumas a base de poliuretano y productos que incorporan dichas espumas a base de poliuretano.

Introducción

- 10 Los materiales aislantes a base de espuma de poliuretano son a menudo la opción preferida en aplicaciones de construcción y cadena de frío sobre otros materiales tales como fibra de vidrio y lana de roca, cuando se busca un alto rendimiento de aislamiento. Las espumas de poliuretano pueden proporcionar típicamente ciertas propiedades favorables sobre alternativas de menor coste, tales como la rigidez y la permeabilidad al aire limitada. Se busca la posibilidad de incorporar subproductos de bajo coste en dichas espumas de poliuretano, sin afectar negativamente la conductividad térmica.

Resumen

- 15 Las realizaciones pueden realizarse proporcionando un método para producir una espuma a base de poliuretano que incluye proporcionar un residuo de cultivo molido que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 10 mm y que se prepara moliendo residuos de cultivo, en donde los residuos de cultivo se derivan de al menos uno seleccionado de cultivos de cereales y semillas oleaginosas, proporcionar un sistema de poliuretano que incluye un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato, de los cuales el sistema de poliuretano tiene un índice de isocianato de 70 a 350, formar un sistema de poliuretano modificado al agregar el residuo del cultivo molido al sistema de poliuretano en un intervalo de 1,0% en peso a 20,0% en peso, basado en un peso total del sistema de poliuretano modificado, y formar la espuma a base de poliuretano para que tenga una densidad aplicada de 30 kg/m³ hasta 75 kg/m³, de acuerdo con la norma ASTM D-1622, y que tenga el residuo del cultivo molido incrustado dentro de polímeros de poliuretano que son un producto de reacción del componente isocianato y el componente reactivo con isocianato del sistema de poliuretano.

Descripción detallada

- 20 Se propone que los residuos de cultivo molidos se puedan incorporar en espumas a base de poliuretano (tales como las espumas rígidas de poliuretano), para aumentar la cantidad de subproductos en la espuma resultante, sin afectar significativamente la conductividad térmica de manera que la espuma a base de poliuretano sería adecuada para uso como aislamiento y/o en productos de aislamiento. Los residuos de cultivos se definen como los materiales de residuos de campo que quedan en un campo agrícola o huerto después de que el cultivo ha sido cosechado o el material que se recolecta con el cultivo, pero se descarta como un subproducto de bajo valor durante el procesamiento del cultivo. Los residuos de cultivos pueden estar compuestos por polímeros que incluyen celulosa, hemicelulosa y/o lignina, que tienen el potencial de actuar como un producto aislante, junto con beneficios adicionales. Según la presente invención, los residuos de cultivos se derivan de al menos uno seleccionado de cultivos de cereales y semillas oleaginosas.

- 30 El uso de ciertos residuos de cultivos en la espuma a base de poliuretano puede permitir una mayor capacidad para variar un factor de resistencia a la difusión del vapor de agua del producto resultante a base de poliuretano, en un esfuerzo por adaptar el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua (también denominado valor μ) para el uso previsto del producto a base de poliuretano. La difusión de vapor de agua es la transferencia de vapor a través de un material de barrera, como un polímero o material compuesto, al otro lado. El proceso comprende tres etapas: (i) absorción, ya que las moléculas de vapor se absorben en la superficie del material de barrera, (ii) difusión, ya que las moléculas absorbidas migran a través del medio hacia el lado opuesto debido a la concentración diferencial, y (iii) desorción, ya que las moléculas migradas se evaporan de la segunda superficie del material de barrera. El proceso generalmente es impulsado por un gradiente de concentración de vapor, hasta que la presión parcial alcanza el equilibrio. Si bien todos los polímeros son permeables hasta cierto punto, la permeabilidad puede verse afectada por las propiedades físicas y químicas del vapor, el material de barrera y/o las condiciones ambientales, que incluyen: (a) la afinidad química entre el vapor y la barrera (por ejemplo, el vapor puede ser absorbido más fácilmente en la superficie y esto puede dar lugar a que las cadenas de polímero se hinchen con mayor probabilidad, lo que permite una penetración más fácil de las moléculas de vapor), (b) huecos o grietas en la barrera o el material de polímero (por ejemplo, lo que puede crear zonas con menos resistencia, eso podría comprometer aún más la integridad de la barrera), y/o (c) la temperatura (por ejemplo, una temperatura más alta aumenta la movilidad de las moléculas y, por lo tanto, una difusión más rápida).

- 40 El factor de resistencia a la difusión del vapor de agua es una medida de la retención relativa del material a permitir que el vapor de agua pase a través del material, medido en comparación con las propiedades del aire. El valor μ es una propiedad del material en masa y se multiplica por el espesor del material cuando se usa en una construcción particular. En otras palabras, el factor μ es un número adimensional que describe cuántas veces mejor es un material

para resistir el paso del vapor de agua, en comparación con un espesor equivalente de aire. Considerando que, cuanto más bajo es el valor μ , más grueso debe ser el aislamiento para lograr la misma reducción de la difusión del vapor de agua. En algunos casos, se puede buscar un factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de 28,0 (por ejemplo, de 15,0 a 28,0) y menos, y en otros casos se puede buscar un factor de resistencia a la difusión del vapor de agua mayor que 28,0 (por ejemplo, mayor que 28,0 a 45,0). Por ejemplo, en ciertas aplicaciones de aislamiento (tal como cuando la capacidad del interior de una pared o compartimento de tener la capacidad de secarse debido a la acumulación de agua procedente de la condensación en tuberías u otros medios), se puede buscar un material aislante con un bajo factor de resistencia a la difusión de vapor de agua. Además, en ciertas aplicaciones de aislamiento con un gradiente de temperatura grande, tal como las aplicaciones de almacenamiento en frío, se puede buscar un alto factor de resistencia a la difusión del vapor de agua para limitar la difusión del agua desde el lado caliente al interior del aislamiento y que se condense, ya sea en el aislamiento o en el lado frío. En consecuencia, sería ventajoso poder ajustar fácilmente el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua resultante de la espuma resultante, sin tener que recurrir a simplemente ajustar el espesor, en función del uso planificado de la espuma y/o producto a base de poliuretano, que incluye la espuma a base de poliuretano.

Además, en los casos en que la espuma resultante a base de poliuretano se encuentra cerca y/o expuesta a entornos con una fuerte presencia de humedad (por ejemplo, los relacionados con el procesamiento industrial especial) o entornos con diferencias de temperatura significativas entre el entorno externo e interno (por ejemplo, los relacionados con el almacenamiento en frío) puede ser necesario en la etapa de diseño proporcionar la posible inclusión de una barrera de vapor en el "lado cálido" de la estructura para reducir la posibilidad de, minimizar y/o evitar la condensación dentro de la estructura y/o en el núcleo de aislamiento en sí. Los efectos secundarios derivados de la presencia de dicha condensación pueden ser, entre otros, aumento de la conductividad térmica y/o crecimiento de moho.

El sistema de poliuretano para formar las espumas a base de poliuretano (tales como las espumas rígidas de poliuretano) puede prepararse como sistemas de uno o dos componentes, los cuales se basan en la presencia de polímeros de poliuretano que son el producto de reacción de un resto isocianato, proporcionado a partir de un componente de isocianato con un resto reactivo con isocianato, proporcionado a partir de un componente reactivo con isocianato para formar polímeros de poliuretano. La espuma a base de poliuretano resultante tiene una densidad aplicada de 30 kg/m³ a 75 kg/m³ (por ejemplo, de 30 kg/m³ a 70 kg/m³, de 30 kg/m³ a 50 kg/m³, de 35 kg/m³ a 45 kg/m³, etc.) según ASTM D-1622. La densidad aplicada puede ser una densidad de molde aplicada. La espuma a base de poliuretano puede ser una espuma de celda cerrada que tiene el 80% o más de celdas cerradas (en comparación con las celdas abiertas) en base al número total de celdas.

La composición para formar la espuma a base de poliuretano incluye residuos de cultivos molidos en una cantidad de 1,0% en peso a 20,0% en peso (por ejemplo, de 1,5% en peso a 20,0% en peso, de 1,5% en peso a 15,0% en peso, de 1,5% en peso a 10,0% en peso, de 1,8% en peso a 8,2% en peso, de 2,0% en peso a 8,0% en peso, etc.), basado en el peso total de la composición para formar la espuma a base de poliuretano. El residuo del cultivo molido puede estar en forma de un polvo que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 10 mm, por ejemplo, en forma de un polvo formado con partículas sólidas. El residuo de cultivo molido puede estar en forma de partículas sólidas que forman un polvo, pero puede introducirse en una mezcla de reacción para formar la espuma a base de poliuretano como una suspensión (por ejemplo, mezclada con un componente líquido de la composición).

Con el residuo del cultivo molido, la composición puede ser un sistema de poliuretano modificado, en el que el residuo del cultivo molido se incluye en un componente isocianato y/o componente reactivo con isocianato de un sistema de poliuretano (es decir, un sistema para formar la espuma a base de poliuretano). Por ejemplo, al menos una parte del residuo de cultivo molido puede incluirse con al menos una parte del componente reactivo con isocianato, por ejemplo, mezclado con el componente reactivo con isocianato y/o mezclado con un poliol y/o diluyente reactivo del componente reactivo con isocianato. Por ejemplo, el residuo de cultivo molido puede mezclarse con un poliol y/o diluyente reactivo como una tercera corriente que se usa en la fabricación de la espuma a base de poliuretano, mientras que una primera corriente puede incluir el componente de isocianato y la segunda corriente puede incluir la parte restante del componente reactivo con isocianato que no está incluida en la tercera corriente. Un límite superior del intervalo permitido para la cantidad de residuo de cultivo molido puede basarse en una viscosidad resultante del(de los) componente(s) en el(los) que se incorpora(n) los residuos de cultivo molido. El residuo del cultivo molido puede no ser reactivo con los otros componentes en la composición del sistema de poliuretano modificado.

La conductividad térmica inicial resultante de la espuma a base de poliuretano, por ejemplo, a 10 °C, no puede verse afectada negativamente por la presencia de residuos de cultivo y/o residuos de cultivo molidos (cuando se refiere a una espuma a base de poliuretano preparada utilizando el mismo método y componentes, excepto que la única diferencia es que el residuo de cultivo molido está excluido). Por ejemplo, la espuma a base de poliuretano que incluye el residuo del cultivo molido puede tener una buena conductividad térmica, tal como una conductividad térmica de 25,0 mW/m²·K a 10 °C o menos (por ejemplo, de 5,0 a 25,0 mW/m²·K a 10 °C, de 15,0 a 25,0 mW/m²·K a 10 °C, de 18,0 a 25,0 mW/m²·K a 10 °C, etc.), medido de acuerdo con la norma EN 12667.

El factor de resistencia a la difusión del vapor de agua (factor μ) de la espuma a base de poliuretano puede modificarse con cantidades variables del residuo de cultivo molido incorporado en la composición para formar la espuma a base de poliuretano. Por ejemplo, en realizaciones ejemplares, un factor de resistencia a la difusión del vapor de agua se puede aumentar aproximadamente del 40% al 50% (por ejemplo, 46%) incluyendo aproximadamente el 8% en peso

de las cáscaras de semillas de girasol molidas en la composición para formar la espuma a base de poliuretano, en comparación con cuando se usa una misma composición, excepto que excluye las cáscaras de semillas de girasol molidas para formar una espuma a base de poliuretano.

La espuma a base de poliuretano puede tener un factor de resistencia a la difusión del vapor de agua entre 10,0 y 60,0, medido según la norma EN 12086. En al menos una parte del intervalo (por ejemplo, del 1,0% en peso al 20,0% en peso, del 1,5% en peso % al 10,0% en peso, del 1,5% en peso al 8,5% en peso, del 1,8% en peso al 8,2% en peso, etc.) para la cantidad de residuo de cultivo molido (por ejemplo, tal como un polvo) incluido en el sistema de poliuretano, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua puede aumentar a medida que aumenta la cantidad de residuos de cultivo molidos utilizados en el sistema de poliuretano. De manera similar, en al menos una parte del intervalo (por ejemplo, del 1,0% en peso al 20,0% en peso, del 1,5% en peso al 10,0% en peso, del 1,5% en peso al 8,5% en peso, del 1,8% en peso % al 8,2% en peso, etc.) para la cantidad de residuo de cultivo molido incluido en la espuma a base de poliuretano, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua puede aumentar a medida que aumenta la cantidad de residuo de cultivo molido en la espuma a base de poliuretano. En realizaciones ejemplares, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua puede ser variable en al menos un 90% en un intervalo (por ejemplo, del 1,5% en peso al 8,5% en peso) para la cantidad del residuo del cultivo molido, considerando que en un extremo alto del intervalo de factor de resistencia a la difusión del vapor de agua es al menos un 90% mayor que en un extremo bajo del intervalo.

En realizaciones ejemplares, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua puede variar en un intervalo de 10,0 a 60,0 (por ejemplo, de 15,0 a 50,0, de 18,0 a 39,0, de 19,0 a 38,2, etc.) variando la cantidad del residuo de cultivo incluido dentro del sistema de espuma de poliuretano y/o poliuretano. Por ejemplo, cuando el residuo del cultivo molido (p. ej., tal como un polvo) se incluye en la composición para formar la espuma a base de poliuretano en una primera cantidad dentro del intervalo para la inclusión del residuo del cultivo molido (tal como del 1,0% en peso al 20,0% en peso, del 1,5% en peso al 20,0% en peso, del 1,5% en peso al 15,0% en peso, del 1,5% en peso al 10,0% en peso, del 2,0% en peso al 8,0% en peso, etc.), un factor de resistencia a la difusión de vapor de agua de la espuma a base de poliuretano puede ser del 28,0 o menos (por ejemplo, del 15,0 al 28,0, del 18,0 a 28,0, etc.). Además, cuando el residuo del cultivo molido se incluye en una segunda cantidad que es mayor que la primera cantidad y está dentro del intervalo para la inclusión del residuo de cultivo molido, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de la espuma a base de poliuretano puede ser mayor que 28,0 (por ejemplo, mayor que 28,0 y hasta de 45,0, de 28,5 a 39,0, etc.).

En realizaciones ejemplares, el intervalo para la inclusión del residuo de cultivo molido (por ejemplo, tal como un polvo) se puede dividir en un subintervalo inferior y un subintervalo superior que juntos abarcan las partes inferior y superior (por ejemplo, partes no superpuestas) del intervalo para la inclusión del residuo de cultivo molido (p. ej., de tal manera que la totalidad del intervalo se divide esencialmente en dos subintervalos separados, esencialmente no superpuestos). El subintervalo inferior abarca una parte del valor de porcentaje en peso relativamente más bajo del intervalo para la inclusión del residuo del cultivo molido y el subintervalo superior abarca una parte del valor de porcentaje en peso relativamente más alto del intervalo para la inclusión del residuo del cultivo molido. En dichas realizaciones ejemplares, cuando el residuo de cultivo molido se incluye en una cantidad dentro del intervalo inferior, un factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de la espuma a base de poliuretano puede ser del 28,0 o menos (por ejemplo, del 15,0 al 28,0, del 18,0 al 28,0, etc.), y cuando el residuo de cultivo molido se incluye en una cantidad dentro del subintervalo superior, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de la espuma a base de poliuretano puede ser mayor que 28,0 (por ejemplo, mayor que 28,0 y hasta 45,0, de 28,5 a 39,0, etc.). En realizaciones ejemplares, el subintervalo inferior puede abarcar el uso de al menos 2,0% en peso a 4,5% en peso de polvo de residuo de cultivo de cáscara de semilla de girasol molida y el subintervalo superior puede abarcar el uso de al menos 6,0 a 8,0% en peso de polvo de residuo de cultivo de cáscara de semilla de girasol molida.

La espuma a base de poliuretano puede ser una espuma de poliuretano rígida soplada. La espuma rígida de poliuretano puede usarse en aislamiento, por ejemplo, como un elemento aislante de un panel aislante. El panel aislante puede incluir un sustrato base y el elemento aislante puede formarse sobre el sustrato base. Los procesos para preparar composiciones de poliuretano rígido soplado son conocidos por una persona con experiencia ordinaria en la técnica, y dichas composiciones se pueden usar en la industria de cadena de frío (por ejemplo, para garantizar un control de temperatura estrecho para productos tales como productos farmacéuticos, vacunas y alimentos durante sus ciclos de almacenamiento y transporte). Por ejemplo, la espuma de poliuretano rígida soplada puede prepararse usando un agente de expansión químico y/o físico. La espuma de poliuretano rígida soplada se puede preparar usando al menos agua y/o una hidroclorofluoroolefina como agente de expansión.

Residuos de cultivos

Los residuos de cultivos pueden definirse como los materiales residuales del campo que quedan en un campo o huerto agrícola después de que el cultivo ha sido cosechado o el material que se recolecta con el cultivo, pero se descarta como un subproducto de bajo valor durante el procesamiento del cultivo. Sin embargo, se propone que los residuos de cultivos que se pueden moler (que también pueden denominarse residuos de cultivos que se pueden moler) se puedan usar como aditivos en productos de espuma a base de poliuretano. La expresión "que se puede moler" quiere decir que el material es lo suficientemente sólido como para ser molido en partículas finas. Las partículas finas pueden tener un tamaño medio de partícula (también denominado valor medio de distribución del tamaño de partícula basado

en un modelo de distribución de números) de menos de 10 mm, menos de 2 mm, menos de 1 mm, menos de 800 µm, y/o menos de 650 µm. El tamaño medio de partícula puede ser mayor que 0,1 nm. Los residuos del cultivo molido pueden incorporarse como residuo de cultivo molido en la composición para formar la espuma a base de poliuretano, de modo que los residuos de cultivo molido se incrustan dentro de una matriz de poliuretano en la espuma resultante.

Los residuos de cultivos que se pueden moler pueden secarse, por ejemplo, antes de ser molidos, para que sean residuos de cultivo molidos secos. Los residuos de cultivo molidos no son leñosos, por ejemplo, se derivan de cultivos herbáceos que tienden a ser plantas anuales que no se han desarrollado lo suficiente como para formar tallos leñosos. Los residuos de cultivo que se pueden moler se derivan de cultivos de granos de cereales y/o cultivos de semillas oleaginosas. Los residuos de cultivo molidos no se derivan de los cultivos de leguminosas, que abarca la producción de aceite (tal como el aceite de cocina) procedente de cultivos de leguminosas.

Por anual se entiende, cultivos que crecen a partir de semillas y producen un cultivo en una temporada de crecimiento (que es menos de un año y/o menos de seis meses). Por ejemplo, los residuos de cultivos no leñosos pueden excluir plantas perennes tales como árboles y arbustos que han desarrollado tallos leñosos. Los ejemplos de residuos de cultivos no madereros se analizan en el documento de patente internacional publicado nº WO 2004/011518.

Los residuos ejemplares de cultivos de cereales en grano provienen de cultivos de maíz, arroz, cebada, avena, mijo y trigo. Los residuos ejemplares de cultivos oleaginosos provienen de la producción de aceite de girasol, aceite de canola, aceite de linaza y aceite de sésamo. Los residuos del cultivo molidos no se derivan de leguminosas, es decir, no se derivan de una planta de la familia Fabaceae o Leguminosae. A modo de ejemplo, los cultivos de leguminosas incluyen judías, semillas de soja, lentejas, cacahuetes, y guisantes. Las realizaciones ejemplares excluyen las cáscaras de semilla de soja u otros residuos de cultivo de dichos cultivos de leguminosas.

Los ejemplos de residuos de cultivos que se pueden moler incluyen cáscaras (también denominadas cortezas), rastrojos, fibras residuales y raíces. Los términos cáscara/corteza se le refieren a la capa o revestimiento exterior de una semilla. Las cáscaras ejemplares incluyen cáscaras de semillas de girasol, cáscaras de maíz, cáscaras de arroz, cáscaras de cebada, cáscaras de avena, cáscaras de mijo, y cáscaras de trigo. Las cáscaras/cortezas se pueden recolectar como parte de la semilla durante la cosecha. Durante el procesamiento de la semilla, se pueden quitar las cáscaras, tal como en el caso de la soja, el girasol, el arroz, la avena, la cebada y otros granos de cereales y cultivos oleaginosos. Para evitar la acumulación de las cáscaras en las instalaciones de procesamiento, se deben encontrar usos para los subproductos de las cáscaras para evitar el coste de su eliminación. Las cáscaras se han utilizado en varias aplicaciones de bajo valor, tales como alimentos ricos en fibra para animales, para quemar por su valor de combustible y, en algunos casos, se desechan a costa del procesador. En realizaciones ejemplares, las cáscaras pueden ser de cultivos de cereales y/o cultivos de semillas oleaginosas, y no de cultivos de leguminosas. Las realizaciones ejemplares incluyen cáscaras de semillas de girasol molidas, que pueden ser un subproducto agrícola de la producción de aceite de girasol y se incineran tradicionalmente para recuperar el valor del combustible. Las cáscaras de semillas girasol molidas pueden tener un tamaño medio de partículas de menos de 800 µm (por ejemplo, más de 200 µm y/o más de 400 µm).

Por rastrojo se entiende, las hojas y los tallos de los cultivos de campo, tales como el maíz o el sorgo que comúnmente se dejan en un campo después de la cosecha de los cultivos de campo. El rastrojo puede incluir cáscaras/cortezas residuales. El rastrojo usado en las realizaciones ejemplares de los residuos de cultivo puede ser de cultivos de granos de cereales y/o cultivos de semillas oleaginosas, y no de cultivos de leguminosas. Por fibras residuales se entiende, fibras tales como bagazo y fibras de maíz. El bagazo incluye materia fibrosa que queda después de que los tallos de caña de azúcar o sorgo se trituran para extraer su jugo. Las raíces de los cultivos pueden describirse como parte de una planta que la une al suelo o a un soporte (generalmente subterráneo), que están diseñadas para transportar agua y alimento a otras partes de la planta a través de ramas y fibras.

Espuma a base de poliuretano

Las espumas a base de poliuretano, tales como las espumas rígidas de poliuretano, contienen restos de uretano y se producen a partir de materiales de partida que incluyen un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato. La composición para formar la espuma a base de poliuretano se puede preparar usando un sistema de un componente o un sistema de dos componentes. En el sistema de un componente, está presente un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato (mientras que el componente reactivo con isocianato puede incorporarse en el componente de isocianato para formar un prepolímero terminado en isocianato como un componente en el sistema). En el sistema de un componente, la espuma de poliuretano puede prepararse una vez que el material se aplica a un sustrato. En el sistema de dos componentes, el componente de isocianato y el componente reactivo con isocianato se proporcionan por separado, y después de mezclar los dos componentes separados, puede comenzar a formarse la espuma de poliuretano. Los sistemas de uno y dos componentes pueden incluir un agente de expansión.

El componente de isocianato incluye al menos un isocianato (por ejemplo, un poliisocianato y/o un prepolímero terminado en isocianato). El componente reactivo con isocianato incluye al menos un componente de poliol que incluye uno o más poliols. El componente reactivo con isocianato puede incluir un componente aditivo opcional que incluye al menos un aditivo opcional (tal como un agente de expansión, un catalizador, un agente de curado, un extensor de cadena, un retardante de llama, un modificador de viscosidad, una carga, un pigmento, un estabilizante, un

tensioactivo, un plastificante, una zeolita y/u otros aditivos que modifican las propiedades del producto de poliuretano final resultante). En realizaciones ejemplares, el componente reactivo con isocianato puede incluir al menos el agente de expansión y/o al menos el agente de expansión y el catalizador.

Además, según las realizaciones, el componente de isocianato y/o el componente reactivo con isocianato incluyen los residuos de cultivo molido. Los residuos de cultivo molido pueden mezclarse previamente (es decir, mezclarse antes de formar la espuma de poliuretano) con el componente isocianato y/o el componente reactivo con isocianato. En realizaciones ejemplares, al menos una parte del residuo de cultivo molido (por ejemplo, tal como un polvo) se agrega (por ejemplo, mezclado con) el componente reactivo con isocianato (por ejemplo, en una totalidad del componente reactivo con isocianato o una parte del mismo) antes de formar el producto de reacción de polímero de poliuretano del componente isocianato y el componente reactivo con isocianato.

En realizaciones ejemplares, un sistema de un componente incluye el componente isocianato, junto con el componente reactivo con isocianato, en forma de uno o más prepolímeros terminados en isocianato en la composición para formar la espuma a base de poliuretano. Los prepolímeros terminados en isocianato se derivan de poliisocianatos. El prepolímero terminado en isocianato puede tener un contenido de NCO libre (es decir, resto isocianato) de 5% en peso a 30% en peso (por ejemplo, de 5% en peso a 25% en peso, de 5% en peso a 20% en peso, de 8% en peso a 18% en peso, etc.). El prepolímero terminado en isocianato puede representar del 20,0% en peso al 90,0% en peso del peso total de la composición para formar la espuma a base de poliuretano. En realizaciones ejemplares, un sistema de dos componentes incluye un componente de isocianato que tiene uno o más poliisocianatos y/o uno o más de los prepolímeros terminados en isocianato. Por ejemplo, el sistema de dos componentes puede incluir de 10,0% en peso a 95,0% en peso (por ejemplo, de 20,0% en peso a 90,0% en peso, de 40,0% en peso a 85,0% en peso, de 45,0% en peso a 75,0% en peso, de 45,0% en peso a 65,0 % en peso, de 45,0% en peso a 55,0% en peso, de 49,0% en peso a 55,0% en peso, etc.) del poliisocianato, basado en el peso total de la composición para formar la espuma de poliuretano.

Los ejemplos de poliisocianatos incluyen tolueno diisocianato (TDI) y variaciones de los mismos conocidos por los expertos en la técnica, y difenilmetano diisocianato (MDI) y variaciones de los mismos conocidos por los expertos en la técnica. Se pueden usar otros isocianatos conocidos en la técnica del poliuretano, por ejemplo, conocidos en la técnica de revestimientos a base de poliuretano. Los ejemplos incluyen isocianatos modificados, tales como los derivados que contienen grupos biuret, urea, carbodiimida, alofonato y/o isocianurato. Los ejemplos de productos basados en isocianato disponibles incluyen productos PAPI, productos ISONATE™ y productos VORANATE™, productos VORASTAR™, productos HYPOL™, productos HYPERLAST™, productos TERAFORCE™ Isocianatos, disponibles en The Dow Chemical Company.

El componente de poliol del componente reactivo con isocianato para formar la espuma a base de poliuretano puede incluir uno o más polioles. El componente de poliol puede incluir uno o más polioles seleccionados del grupo de un poliéter poliol, un poliéster poliol, un policarbonato poliol, un poliol derivado de aceite natural y/o un poliol sencillo (tal como glicerina, etilenglicol, propilenglicol, y butilenglicol). Por ejemplo, el uno o más polioles pueden incluir uno o más polioles de poliéter y/o uno o más polioles de poliéster. Los polioles de poliéter pueden prepararse, por ejemplo, mediante la polimerización de epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. El uno o más polioles pueden tener un índice de hidroxilo de 50 mg de KOH/g a 550 mg de KOH/g (por ejemplo, de 100 a 550 mg de KOH/g). Por ejemplo, el componente de poliol puede incluir un componente de poliol de alta funcionalidad y un componente de poliol de baja funcionalidad. El componente de poliol de alta funcionalidad puede incluir uno o más polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de 4,0 o mayor (por ejemplo, de 4,0 a 7,0). El componente de poliol de baja funcionalidad puede incluir uno o más polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de menos de 4,0 (por ejemplo, de 2,0 a menos de 4,0). En realizaciones ejemplares, al menos el 50,0% en peso (por ejemplo, del 50,0% en peso al 85,0% en peso) del componente reactivo con isocianato puede ser el componente de poliol de alta funcionalidad. Menos del 30,0% en peso (por ejemplo, del 1,0% en peso al 25,0% en peso, etc.) del componente reactivo con isocianato puede ser el componente aditivo opcional.

El componente reactivo con isocianato puede hacerse reaccionar con el componente de isocianato en un índice de isocianato de 70 a 350 (por ejemplo, de 80 a 300, de 90 a 250, de 90 a 200, de 90 a 180, de 100 a 170, etc.). El índice de isocianato se mide como los equivalentes de isocianato en la mezcla de reacción para formar la red de poliuretano, dividido por los equivalentes totales de materiales que contienen hidrógeno reactivo con isocianato en la mezcla de reacción, multiplicado por 100. Considerado de otra manera, el índice de isocianato es la relación de grupos isocianato sobre átomos de hidrógeno reactivos con isocianato presentes en la mezcla de reacción, dada como un porcentaje.

El componente aditivo puede incluir uno o más agentes de expansión. Los ejemplos de agentes de expansión incluyen hidrofluorocarbonos (HFC), hidroclorofluoroolefina (HCFO), agua y ácidos carboxílicos tales como el ácido fórmico. Se pueden usar agentes de expansión conocidos en la técnica para su uso en espumas de poliuretano rígidas.

El componente aditivo puede incluir uno o más catalizadores. Por ejemplo, el componente aditivo puede incluir un catalizador a base de estaño y/o amina. Por ejemplo, el componente catalítico puede representar menos del 5,0% en peso del peso total del componente reactivo con isocianato. Un agente de curado puede ser un compuesto de diamina orgánico bifuncional o un compuesto de diamina orgánico trifuncional. El componente extensor de cadena opcional puede incluir un extensor de cadena, por ejemplo, que tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula y puede

tener un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos de 400. El componente reticulante opcional puede incluir al menos un reticulante que tiene tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos de 400.

Se pueden incluir varios otros aditivos, por ejemplo, los conocidos por los expertos en la técnica, en el componente aditivo opcional. Por ejemplo, se pueden usar agentes colorantes, agentes aglutinantes con agua, sustancias tensioactivas, extendedores y/o plastificantes. Se pueden incluir colorantes y/o pigmentos (tales como dióxido de titanio y/o negro de carbono) en el componente aditivo opcional para impartir propiedades de color al elastómero de poliuretano. Los pigmentos pueden estar en forma de sólidos o los sólidos pueden estar previamente dispersados en un vehículo de poliol. Se pueden usar refuerzos (por ejemplo, escamas o vidrio molido y/o sílice ahumada) para impartir ciertas propiedades. Otros aditivos incluyen, por ejemplo, estabilizantes frente a la radiación UV, antioxidantes, agentes de liberación de aire, y promotores de adhesión, que pueden usarse independientemente dependiendo de las características deseadas de la espuma de poliuretano.

El componente aditivo y/o el sistema de poliuretano pueden incluir o excluir cualquier carga sólida orgánica e inorgánica conocida en la técnica para su uso en espumas rígidas de poliuretano. Las cargas sólidas pueden ser cargas de refuerzo. Por ejemplo, en algunas realizaciones ejemplares, dichas cargas sólidas orgánicas y/o inorgánicas (tales como cargas de refuerzo) pueden incluirse con el residuo de cultivo molido (por ejemplo, tal como un polvo) en la espuma a base de poliuretano resultante. En algunas realizaciones ejemplares, las cargas de refuerzo (tales como fibras/partículas minerales, fibras/partículas de vidrio, fibras de carbono, y/o fibras/partículas de madera), pueden excluirse del sistema de poliuretano. En otras realizaciones ejemplares, el componente aditivo, el sistema de poliuretano y/o la espuma a base de poliuretano pueden excluir cargas sólidas tales como cenizas volantes, cenizas de fondo, arena fina, fibras/partículas cerámicas, fibras/partículas minerales, fibras/partículas de vidrio, fibras de carbono, negros de carbono, grafito, fibras/partículas de madera, talcos, arcillas, sílices, carbonatos de calcio, polvos de plástico tales (como polvos a base de propileno y polvos a base de acrilonitrilo butadieno estireno - ABS), fosfatos, óxidos y/o poliamidas.

La espuma de poliuretano puede formarse mediante una aplicación por pulverización y/o vertido que aplica el sistema de poliuretano sobre un sustrato base y/o una superficie (por ejemplo, sobre la superficie de un molde calentado o se puede evitar el uso de un molde). La aplicación de pulverización y/o vertido puede realizarse en un dispositivo transportador, por ejemplo, de manera continua. Por ejemplo, la pulverización y/o vertido puede realizarse dentro de la cavidad de un panel, para que la espuma curada se convierta en el núcleo de aislamiento de los paneles de tipo sándwich realizados con sustratos adecuados tales como acero, papel, aluminio u otros materiales utilizados en la industria de paneles de tipo sándwich.

Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Toda la información sobre el peso molecular se basa en el peso molecular medio en número, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

A continuación, se proporcionan propiedades aproximadas, caracteres, parámetros, etc. con respecto a varios ejemplos de trabajo, ejemplos comparativos, y los materiales utilizados en los ejemplos de trabajo y comparativos.

Los siguientes materiales se utilizan principalmente:

Sistema formulado

Un sistema formulado para formar poliuretanos que incluye una mezcla que tiene al menos un poliéter poliol de alta funcionalidad, un poliol de baja funcionalidad y aditivos tales como un catalizador y agente de expansión, cuyo sistema formulado se comercializa como utilizable para la producción de paneles discontinuos de cara rígida para edificios prefabricados y almacenes frigoríficos (disponibles de The Dow Chemical Company como VORACOR™ CD 804).

Isocianato

Metileno difenil diisocianato polimérico, también denominado PMDI (disponible de The Dow Chemical Company como VORANATE™ M 220).

Cáscaras de semillas de girasol

Aditivo de residuos de cultivos oleaginosos que es un material en polvo preparado tomando las cáscaras de semillas de girasol sin procesar y exponiendo el material a un horno de vacío entre 70 y 100 °C para reducir el contenido de humedad desde su pérdida inicial por secado del 8-13% hasta aproximadamente 2-5 % durante un período de 13 días. El material seco resultante se tritura posteriormente a un tamaño medio de partícula de menos de 600 µm usando un dispositivo Laboratory Mill 3100 de Perten Instruments, con un molino de martillos de 1 mm de separación.

Polvo de madera

Un aditivo leñoso que es un polvo de madera también denominado pino silvestre.

Cáscaras de semillas de soja

Aditivo de residuos de cultivos de leguminosas que es un material en polvo preparado tomando cáscaras de semillas de soja crudas y exponiendo el material a un horno de vacío para reducir el contenido de humedad desde su pérdida inicial por secado del 8-13% hasta aproximadamente 2-5% durante un período de 13 días. El material seco resultante se tritura posteriormente con un molino de martillos de 1 mm de separación. El material resultante tiene menos del 5,0% en peso de pérdida por secado.

Las condiciones aproximadas (por ejemplo, con respecto al tiempo y las cantidades) y las propiedades para formar los ejemplos de trabajo 1 a 4 y los ejemplos comparativos A a F se analizan a continuación.

Los ejemplos de trabajo 1, 2, 3 y 4, y el Ejemplo comparativo A, se preparan de acuerdo con las siguientes formulaciones aproximadas en la Tabla 1, a continuación. Cada uno de los ejemplos de trabajo 1 a 4 y el Ejemplo comparativo A se preparan utilizando 100 partes en peso del sistema formulado y 120 partes en peso del isocianato, y los ejemplos de trabajo 1 a 4 incluyen además cantidades variables de las cáscaras de semillas de girasol. El Ejemplo comparativo A es un ejemplo de control que excluye cualquier aditivo de residuos de cultivos molidos.

Tabla 1

	Ejemplo de trabajo 1	Ejemplo de trabajo 2	Ejemplo de trabajo 3	Ejemplo de trabajo 4	Ejemplo comp. A
Formulación (% en peso)					
Sistema formulado	44,5	43,4	42,7	41,8	45,5
Isocianato	53,5	52,1	51,3	50,2	54,5
Cáscaras de semillas de girasol	2,0	4,5	6,0	8,0	--
Propiedades					
Tiempo de gel (s)			230	235	235 238 220
Densidad aplicada (g/L)			40,0	40,6	39,5 40,0 38,0
Conductividad térmica (mW/m · °K a 10 °C)			24,45	24,74	24,80 24,61 24,33
Factor de resistencia a la difusión del vapor de agua (valor μ)			19,0	24,6	29,7 38,2 26,1

Cada uno de los ejemplos comparativos B, C, D, E, y F se prepara utilizando 100 partes en peso del sistema formulado y 120 partes en peso del isocianato, con cantidades variables de residuos de cultivos de madera o leguminosas.

Tabla 2

	Ejemplo comp. B	Ejemplo comp. C	Ejemplo comp. D	Ejemplo comp. E	Ejemplo comp. F
Formulación (% en peso)					
Sistema formulado	44,5	42,7	41,8	44,5	42,7
Isocianato	53,5	51,3	50,2	53,5	51,3
Polvo de madera	2,0	6,0	8,0	--	--
Cáscaras de semillas de soja	--	--	--	2,0	6,0
Propiedades					
Tiempo de gel (s)			200	190	198 200 200
Densidad aplicada (g/L)			37,8	36,8	38,1 37,5 40,6
Conductividad térmica (mW/m · °K a 10 °C)			24,27	25,44	26,60 28,20 28,70
Factor de resistencia a la difusión del vapor de agua (valor μ)			24,7	25,7	27,8 26,3 25,0

La Tabla 1 anterior muestra que para los ejemplos de trabajo 1 a 4 es posible modular el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua a una conductividad térmica controlada mediante el uso de diferentes cantidades de cáscaras de semillas de girasol como aditivo en un sistema de espuma rígida de poliuretano moldeado a una densidad aplicada deseada dentro de un intervalo de 35 a 45 kg/m³. En particular, se muestra que a medida que aumenta la cantidad de polvo de cáscara de semillas de girasol molido incluido en la composición, aumenta el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua.

Por el contrario, cada uno de los ejemplos comparativos B a F que incluye el polvo de madera o las cáscaras de semillas de soja muestra una influencia casi insignificante en el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua. Además, al menos el Ejemplo comparativo B con respecto al Ejemplo comparativo D, muestra un empeoramiento de la conductividad térmica.

Con referencia a los ejemplos de trabajo 1 a 4, y los ejemplos comparativos A a F, las muestras se preparan como espumas rígidas sopladas moldeadas mezclando a mano los componentes en las cantidades indicadas para formar una mezcla de reacción y vertiendo la mezcla de reacción en un molde de aluminio cerrado de dimensiones 20 x 20 x 10 cm y calentado a 40 °C. El molde de aluminio puede tratarse previamente con un agente antiadherente, tal como un agente antiadherente disponible en la línea de productos ACMOSIL. Como etapa preliminar, el aditivo, si está incluido, se dispersa en el sistema formulado en la cantidad de carga indicada para formar una suspensión viscosa. Como tal, para la suspensión viscosa o el sistema formulado para el Ejemplo comparativo A, se hace reaccionar con el isocianato junto con mezclamiento a 2.500 rpm con un mezclador de aire Heidolph. A continuación, la espuma de reacción resultante se vierte en el molde de aluminio cerrado y se deja reaccionar. La espuma resultante se desmolda después de aproximadamente 15 minutos.

El parámetro de reactividad, también denominado tiempo de gel, se mide por medio de una barra de hierro fusionada dentro de la espuma de reacción y se registra tan pronto como se observa visualmente una adherencia filamentososa en la barra de hierro. La densidad aplicada se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1622. La conductividad térmica se mide de acuerdo con la norma EN 12667. La permeabilidad al vapor de agua y el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua se miden de acuerdo con la norma EN 12086. Como comprenderán los expertos en la técnica, las propiedades pueden medirse después de esperar un período de 24 horas a 120 horas en un ambiente controlado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una espuma a base de poliuretano, que comprende:
proporcionar un residuo de cultivo molido que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 10 mm y que se prepara moliendo residuos de cultivo, en donde los residuos de cultivo se derivan de al menos uno seleccionado de cultivos de granos de cereales y cultivos de semillas oleaginosas;
proporcionar un sistema de poliuretano que incluye un componente de isocianato y un componente reactivo con isocianato, teniendo el sistema de poliuretano un índice de isocianato de 70 a 350;
formar un sistema de poliuretano modificado añadiendo el residuo de cultivo molido al sistema de poliuretano en un intervalo de 1,0% en peso a 20,0% en peso, basado en un peso total del sistema de poliuretano modificado; y
formar la espuma a base de poliuretano de modo que tenga una densidad aplicada de 30 kg/m³ a 75 kg/m³, de acuerdo con la norma ASTM D-1622, y que tenga el residuo de cultivo molido incrustado dentro de polímeros de poliuretano que son un producto de reacción del componente isocianato y el componente reactivo con isocianato del sistema de poliuretano.
2. El método según la reivindicación 1, en el que al menos una parte del residuo del cultivo molido se agrega al componente reactivo con isocianato antes de formar el producto de reacción del componente isocianato y el componente reactivo con isocianato.
3. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que los residuos de cultivo incluyen cáscaras de semillas de girasol.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el residuo de cultivo molido tiene un tamaño medio de partículas de menos de 2 mm.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la espuma a base de poliuretano tiene una conductividad térmica de 18,0 mW/m · °K a 10 °C a 25,0 mW/m · °K a 10 °C, medida de acuerdo con la norma EN 12667.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que a través de al menos una parte del intervalo, a medida que aumenta la cantidad de residuo de cultivo molido incluido en el sistema de poliuretano modificado, aumenta el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua, en donde el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua se mide de acuerdo con la norma EN 12086.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que:
cuando el residuo del cultivo molido se incluye en una primera cantidad dentro del intervalo, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de la espuma a base de poliuretano es de 28,0 o menos, en donde el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua se mide de acuerdo con la norma EN 12086, y
cuando el residuo del cultivo molido se incluye en una segunda cantidad que es mayor que la primera cantidad y está dentro del intervalo, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de la espuma a base de poliuretano es mayor que 28,0.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que:
el intervalo se divide en un subintervalo inferior y un subintervalo superior que abarca la totalidad del intervalo,
cuando el residuo de cultivo molido se incluye en una cantidad dentro del intervalo inferior, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de la espuma a base de poliuretano es de 28,0 o menos, en donde el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua se mide de acuerdo con la norma EN 12086, y
cuando el residuo de cultivo molido se incluye en una cantidad dentro del subintervalo superior, el factor de resistencia a la difusión del vapor de agua de la espuma a base de poliuretano es mayor que 28,0.
9. Un método para producir un panel aislante, que comprende:
proporcionar un sustrato base; y
producir la espuma a base de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 sobre el sustrato base.