

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 337**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/82** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09703071 .2**  
96 Fecha de presentación: **13.01.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2231742**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **ESPUMAS BASADAS EN ISOCIANATO AISLANTES TÉRMICAMENTE.**

30 Prioridad:  
**17.01.2008 US 21682**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.02.2012**

73 Titular/es:  
**Dow Global Technologies LLC**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:  
**MORLEY, Timothy, A.;**  
**CASATI, Francois, M.;**  
**BIRCH, Adrian, J. y**  
**KRAMER, Hans**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 375 337 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 basadas en isocianato aislantes térmicamente.

**CAMPO DE LA INVENCION**

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas rígidas basadas en isocianatos y a espumas rígidas hechas en concordancia con dicho procedimiento.

10 Las espumas rígidas basadas en isocianatos se han utilizado ampliamente durante varias décadas como espuma de aislamiento para electrodomésticos y otras aplicaciones, así como una variedad de otros usos. Estas espumas se preparan por reacción de un poliisocianato y uno o más compuestos de polioles, poliaminas o aminoalcoholes. Los compuestos de polioles, poliaminas o aminoalcoholes se pueden caracterizar como que tienen pesos equivalentes por grupo reactivo de isocianato en el intervalo de hasta unos 300 y un promedio de más de tres grupos hidroxilos y/o grupos amino por molécula. La reacción se lleva a cabo en presencia de un agente espumante que genera un gas como producto de la reacción. El gas expande la mezcla de reacción e imparte una estructura celular.

15 Originalmente, el agente espumante de elección fue un clorofluorocarburo (CFC) "duro", tal como triclorofluorometano o diclorodifluorometano. Estos CFCs eran fáciles de procesar y producían espuma con muy buenas propiedades de aislamiento térmico. Sin embargo, los agentes espumantes de CFCs han sido gradualmente eliminados debido a preocupaciones ambientales.

20 Los CFCs han sido reemplazados por otros agentes espumantes como hidrofluorocarburos, hidrocarburos, de bajo punto de ebullición, hidroclorofluorocarburos, compuestos de éter y agua (que reacciona con los isocianatos para generar dióxido de carbono). En su mayor parte, estos agentes espumantes alternativos son aislantes térmicos menos eficaces que sus predecesores de CFC. La capacidad de una espuma para proporcionar aislamiento térmico se expresa a menudo en términos del "factor k", que es una medida de la cantidad de calor que se transfiere a través de la espuma por unidad de superficie por unidad de tiempo, teniendo en cuenta el grosor de la espuma y la diferencia de temperatura aplicada en todo el espesor de la espuma. Espumas producidas usando agentes espumantes alternativos tienden a tener un factor k mayor que los producidos utilizando agentes espumantes de CFC "duro". Esto ha obligado a los productores de espuma rígida a modificar sus formulaciones de espuma en otras formas para compensar por la pérdida de los valores de aislamiento térmico que se derivan de los cambios de agente espumante. Muchas de estas modificaciones se centran en reducir el tamaño de la celda en la espuma. Células de menor tamaño tienden a proporcionar mejores propiedades de aislamiento térmico.

30 Se ha encontrado que modificaciones a una formulación de espuma rígida que mejoren el factor k a menudo tienden a afectar a las características de procesamiento de la formulación de una forma indeseada. Las características de procesamiento de la formulación son importantes, especialmente en aplicaciones in situ tales como espuma para electrodomésticos. Por ejemplo, las cámaras del frigorífico y congelador, generalmente están aisladas mediante el ensamblaje parcial de una cubierta exterior y un revestimiento interior, y manteniendo a éstos en una posición tal que se forma una cavidad entre ellos. A menudo esto se hace mediante una plantilla o cualquier otro aparato. La formulación de espuma se introduce en la cavidad, donde se expande para llenar la cavidad. La espuma proporciona aislamiento térmico e imparte resistencia estructural al ensamblaje. La manera en que la formulación de espuma cura es importante en al menos dos aspectos. En primer lugar, la formulación de espuma debe curar rápidamente para formar una espuma dimensionalmente estable, de manera que la cámara terminada pueda separarse de la plantilla. Esta característica se conoce generalmente como tiempo de "desmolde" y afecta directamente a la velocidad a la que se pueden producir las cámaras.

45 Además, las características de curación del sistema afectan a una propiedad conocida como "índice de flujo" o simplemente "flujo". Una formulación de espuma se expandirá a una cierta densidad (conocida como la "densidad de ascenso libre") si se permite que se expanda con restricciones mínimas. Cuando la formulación debe llenar una cámara de una nevera o congelador, su expansión está algo limitada en varias maneras. La espuma debe expandirse principalmente en dirección vertical (en lugar de horizontal) dentro de una cavidad estrecha. Como resultado, la formulación debe expandirse contra una cantidad significativa de su propio peso. La formulación de espuma también debe fluir alrededor de las esquinas y en todas las partes de las cavidades de la pared. Además, la cavidad a menudo tiene ventilación limitada o no tiene ventilación, por lo que la atmósfera en la cavidad puede ejercer una presión adicional sobre la expansión de la espuma. Debido a estas limitaciones, se necesita una mayor cantidad de la formulación de espuma para rellenar la cavidad que la que sería predicha por la densidad de ascenso libre solo. La cantidad de formulación de espuma necesaria para llenar mínimamente la cavidad puede ser expresada como una densidad mínima de relleno (el peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación entre la densidad mínima de relleno a la densidad de ascenso libre es el índice de flujo. El índice de flujo es idealmente 1,0, pero es del orden de 1,2 a 1,8 en formulaciones comercialmente prácticas. Un índice de flujo más bajo es preferido, manteniendo todas las otras cosas iguales, porque los costos de la materia prima son menores cuando se necesita un menor peso de espuma.

Las modificaciones para las formulaciones de espuma que favorecen el factor k bajo tienden a tener un efecto adverso en el tiempo de desmolde, índice de flujo o ambos. Por lo tanto, aunque se han desarrollado formulaciones

que se aproximen a las formulaciones convencionales basadas en CFC en el factor k, el costo total del uso de estas formulaciones es a menudo mayor debido a la menor productividad (debido al mayor tiempo de desmolde), mayores costos de materias primas (a causa del mayor índice de flujo) o a ambos.

5 Lo que se desea es una formulación de espuma rígida que proporcione una espuma de factor k bajo con un índice de flujo bajo y un tiempo de desmolde corto.

Para muchas aplicaciones, también es deseable que el polioliol tenga una viscosidad razonablemente baja. Los polioliolos iniciados por aminas para aplicaciones de espuma rígida a menudo tienen viscosidades muy altas, lo que los hace difíciles de manejar y procesar.

10 Esta invención envuelve un aducto de 1,2-fenilendiamina y óxido de propileno, óxido de etileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, el aducto tiene un promedio de desde 2,8 a 4,0 grupos hidroxilo por molécula, de 0,0 a 1,0 grupos de amina secundaria por molécula, de 0 a 0,2 grupos de amina primaria por molécula y un peso equivalente por átomo de hidrógeno activo de unos 60 a 250.

La invención es un procedimiento para preparar una espuma rígida basada en isocianato, que comprende

a) formar una mezcla reactiva que contenga como mínimo

15 1) el aducto de 1,2-fenilendiamina de la invención, o su mezcla con al menos un otro polioliol, siempre que dicha mezcla de polioliol contenga al menos un 5% en peso del aducto de 1,2-fenilendiamina;

2) Un agente espumante físico de al menos uno de hidrocarburo, hidrofluorcarburo, hidrocloreofluorcarburo, fluorcarburo, dialquiléter o dialquiléter sustituido por flúor ; y

3) al menos un poliisocianato; y

20 b) someter la mezcla reactiva a condiciones tales que la mezcla reactiva se expanda y cure para formar una espuma rígida.

En otro aspecto, la invención es una espuma rígida hecha con arreglo al procedimiento anterior.

25 Se ha encontrado que las formulaciones de espuma rígida que incluyen el aducto de 1,2-fenilendiamina de la invención a menudo muestran características deseables de curación (como se indica por un índice de flujo por debajo de 1,8) y tiempos de desmolde cortos, y que cura para formar una espuma de propiedades de aislamiento térmico excelentes (es decir, bajo factor k). Estas ventajas son vistas especialmente cuando el aducto de 1,2-fenilendiamina de la invención se utiliza en mezcla con uno o varios otros polioliolos. Además, el aducto de 1,2-fenilendiamina de la invención tiene una viscosidad sorprendentemente baja, en comparación con muchos otros polioliolos iniciados por amina de similar peso molecular. La baja viscosidad simplifica enormemente el manejo y procesamiento del aducto y formulaciones que contengan el aducto. El polioliol usado en la invención proporciona un factor k más bajo, tiempo más corto de desmolde, y viscosidad más baja del polioliol, incluso en comparación con polioliolos iniciados por amina estrechamente relacionados, tales como 1, 3-fenilendiamina.

30 El aducto de 1,2-fenilendiamina es un poliéter que se prepara por la reacción de 1,2-fenilendiamina con óxido de propileno, óxido de etileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. Las mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno pueden contener los óxidos en cualquier proporción. Por ejemplo, una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno puede contener al menos 10 moles por ciento de óxido de propileno, al menos 30 moles por ciento de óxido de propileno o al menos 45 moles por ciento de óxido de propileno, hasta 99,5 moles por ciento de óxido de propileno.

35 La 1,2-fenilendiamina puede ser un material altamente purificado, pero pueden utilizarse grados comercialmente disponibles que tienen hasta un 10% en peso de otros compuestos de amina. Los otros compuestos de amina que están presentes en grados comerciales pueden incluir 1,3- y/o 1,4-fenilendiamina, así como otros compuestos de amina. El 1,2-fenilendiamina preferentemente contiene no más de aproximadamente 5 por ciento en peso de otros compuestos de amina.

40 La reacción de alcoxilación se realiza convenientemente formando una mezcla del óxido(s) de alquileno y la 1,2-fenilendiamina y sometiendo la mezcla a condiciones de elevada temperatura y presión por encima de la atmosférica. Las temperaturas de polimerización pueden ser, por ejemplo, de 110 a 170° C, y las presiones pueden ser, por ejemplo, de 2 a 10 bar (200 a 1000 kPa). Puede utilizarse un catalizador, especialmente si se agrega más de un mol de óxido(s) de alquileno por equivalente de hidrógeno de la amina en el compuesto iniciador. Catalizadores de alcoxilación adecuados incluyen bases fuertes como los hidróxidos de metales alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, por ejemplo), ciertos compuestos de amina terciaria tales como dimetiletilamina y los así llamados catalizadores de cianuro doble de metal (de los que los complejos de hexacianocobaltato de zinc son los más notables). La reacción puede realizarse en dos o más fases, en la que ningún catalizador se utiliza en la primera etapa, y de 1 a 3 moles de óxido de alquileno se agregan por mol de 1,2-fenilendiamina, seguida de una o más fases posteriores en las que el óxido de alquileno adicional se agrega en

presencia de un catalizador tal como se describe. Después de que se ha completado la reacción, el catalizador podrá ser desactivado y/o eliminado. Los catalizadores de hidróxido de metal alcalino pueden ser eliminados, dejados en el producto, o ser neutralizados con un ácido y los residuos dejados en el producto. Los residuos de los catalizadores de cianuro doble de metal pueden dejarse en el producto, pero también pueden eliminarse si se desea.

5 El aducto de 1,2-fenilendiamina puede contener hasta 4,0 grupos hidroxilo por molécula, sin embargo, se ha encontrado que una parte de los hidrógenos de amina en la 1, 2 fenilendiamina a menudo no llegan a ser alcoxilados en las condiciones de alcoxilación típicas, lo que conduce a la formación de un aducto que tiene, de promedio, grupos hidroxilo, algunos grupos de amina secundaria y quizás una pequeña cantidad de grupos de amina primaria. Así, el aducto puede tener una media de 2,8 a 4,0 grupos hidroxilo por molécula, desde 0 hasta 1,2 grupos de amina secundaria por molécula y de 0 a 0,2 grupos de amina primaria por molécula. Más generalmente, el aducto tiene un promedio de 2,8 a 3,8 grupos hidroxilo por molécula, de 0,2 a 1,2 grupos de amina secundaria por molécula y de 0 a 0,2 grupos de amina primaria por molécula. Un aducto preferido contiene de 3,1 a 3,6 grupos hidroxilo por molécula, de 0,4 a 0,8 grupos de amina secundaria por molécula y de 0 a 0,1 grupos de amina primaria por molécula. Incluso más preferentemente, el aducto contiene de 3,25 a 3,6 grupos hidroxilo por molécula, de 0,4 a 0,75 grupos de amina secundaria por molécula y de 0 a 0,05 grupos de amina primaria por molécula.

Se seleccionan las proporciones de óxido de alquileo y 1,2-fenilendiamina de forma que el aducto resultante tenga un peso equivalente por átomo de hidrógeno activo de aproximadamente 60 a 250. Para los fines de esta invención, un átomo de hidrógeno activo es uno ligado a un oxígeno del hidroxilo o el átomo de nitrógeno de un grupo de amina secundaria o un grupo de amina primaria. Un aducto preferido tiene un peso equivalente de 80 a 175 y un aducto aún más preferido tiene un peso equivalente de entre 90 a 175. Uno especialmente preferido es un aducto de un mol de 1,2-fenilendiamina y de 4,8 a 10 moles de óxido de propileno, o mezcla de óxido de etileno / óxido de propileno.

El aducto de 1,2-fenilendiamina normalmente tiene una viscosidad de menos de 10.000 cps a 50° C. Preferentemente, su viscosidad es menos de 7.500 cps a 50° C y más preferentemente menos de 6.000 cps a 50° C.

25 El aducto de 1,2-fenilendiamina es útil en la preparación de espuma de poliuretano rígida. La espuma rígida de poliuretano es preparada a partir de una composición formada de poliuretano que contiene al menos (1) el aducto de 1,2-fenilendiamina, opcionalmente, en combinación con uno o varios otros polioles, (2) al menos un poliisocianato orgánico y (3) al menos un agente espumante como se describe más completamente a continuación.

El aducto de 1,2-fenilendiamina adecuadamente constituye al menos el 5 por ciento en peso de todos los polioles presentes en la composición formadora de poliuretano. Por debajo de este nivel, los beneficios de usar el polioliol son escasos. El aducto de 1,2-fenilendiamina puede ser el único polioliol en la composición formadora de poliuretano. Sin embargo, está previsto que se utilizará en la mayoría de los casos en una mezcla que contenga al menos un otro polioliol, y que el aducto de 1,2-fenilendiamina constituirá aproximadamente del 5 a cerca del 75% en peso de la mezcla de polioliol. Por ejemplo, el aducto de 1,2-fenilendiamina puede constituir del 10 a alrededor del 60% en peso de la mezcla de polioliol, o de alrededor del 10 a alrededor del 50% en peso de la mezcla de polioliol.

Cuando se utiliza una mezcla de polioles, la mezcla de polioles preferentemente tiene un promedio de 3,5 a aproximadamente 7 hidroxilos y/o grupos de amina primaria o secundaria por molécula y un promedio de peso por hidroxilo y/o grupo amina primaria o secundaria de aproximadamente 90 a aproximadamente 175. Cualquier polioliol individual dentro de la mezcla puede tener una funcionalidad o peso equivalente fuera de esos rangos, si la mezcla como un todo cumple con estos parámetros. No se incluye el agua que pueda estar presente en la determinación de la funcionalidad o el peso equivalente de una mezcla de polioles.

Una funcionalidad promedio más preferida para una mezcla de polioles es de unos 3,8 a alrededor de 6 hidroxilos y/o grupos de amina primaria o secundaria por molécula. Un incluso más preferido promedio de funcionalidad para una mezcla de polioles es de unos 3,8 a aproximadamente 5 hidroxilos y/o grupos de amina primaria o secundaria por molécula. Un peso equivalente promedio más preferido para una mezcla de polioles es de unos 110 a unas 130 unidades de masa atómica por hidroxilo, grupo de amina primaria y grupo de amina secundaria.

Polioles adecuados que pueden utilizarse en conjunción con el aducto de 1,2-fenilendiamina incluyen polioles de poliéter, que son convenientemente hechos por polimerización de un óxido de alquileo en un compuesto iniciador (o mezcla de compuestos iniciadores) que tiene varios átomos de hidrógeno activo. El compuesto(s) iniciador puede incluir glicoles de alquileo (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol), éteres de glicol (como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros azúcares). Puede ser una porción del compuesto iniciador una que contenga grupos de amina primaria y/o secundaria, tales como etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, y diaminotolueno (todos los isómeros). Los polioles iniciados por amina de estos tipos tienden a ser algo autocatalíticos. El óxido de alquileo utilizado para hacer el polioliol(es) es como se describió antes con respecto al aducto de 1,2-fenilendiamina. El óxido de alquileo de elección es óxido de propileno, o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

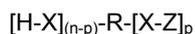
Los polioles de poliéster (excepto los polialcoholes de fuentes renovables tal como se describen a continuación) también pueden utilizarse como un poliol adicional. Polioles de poliéster adecuado pueden contener de 2 a 4 grupos de hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 560. Los polioles de poliéster incluyen los productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos o anhídridos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, tal como por átomos de halógeno. Los ácidos policarboxílicos pueden ser insaturados. Ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen al ácido succínico, ácido adipico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico y ácido fumárico. Los polioles utilizados para los polioles de poliéster incluyen etilenglicol, 1,2 y 1,3-propilenglicol, 1,4 y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, glucósido de metilo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, y dibutilenglicol.

En algunas realizaciones la mezcla de polioles contiene al menos un poliol de fuente renovable que tiene de 2 a 6 grupos de hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 1.000. El poliol de fuente renovable en esas realizaciones constituye al menos el 1% en peso de la mezcla de polioles y preferiblemente constituye del 1 al 15% en peso de la misma.

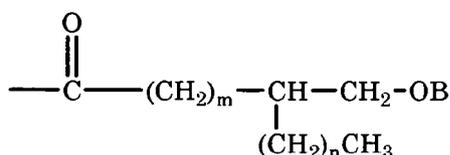
Un "poliol de fuente renovable", a efectos de esta invención, es un poliol que es o se produce a partir de un recurso biológico renovable, tal como una grasa animal, una grasa vegetal, un material lignocelulósico o un carbohidrato como el almidón. Al menos el 50% de la masa del poliol de fuente renovable debe provenir de los recursos biológicos renovables. Diversos tipos de polioles de fuente renovable son útiles, incluyendo los descritos por Ionescu, en *Chemistry and Technology of polyols for Polyurethanes*, Rapra editores 2005. Estos incluyen:

1. aceite de ricino.

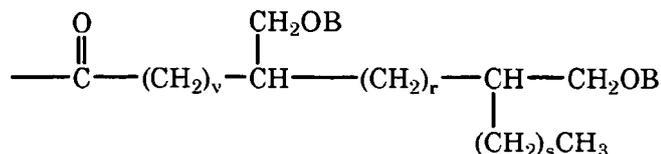
2. un poliol que contiene el grupo hidroximetilo tal como se describe en los documentos de patente internacional WO 2004/096882 y WO 2004/096883. Tales polioles se preparan por reacción de un ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo que tiene de 12-26 átomos de carbono, o un éster de dicho grupo hidroximetilo de dicho ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo, con un compuesto iniciador de poliol o poliamina que tiene un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo, grupos de amina secundaria y grupos de amina primaria, tal que el poliol de poliéster que contienen el hidroximetilo contiene un promedio de al menos 1,3 unidades de repetición derivadas del ácido graso o éster que contiene el grupo hidroximetilo por número total de grupos hidroxilo, grupos de amina primaria y grupos de amina secundaria en el compuesto iniciador y el poliol de poliéster que contiene el hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400 hasta 15.000. Lo preferido es que estos polioles tengan la siguiente estructura promedio:



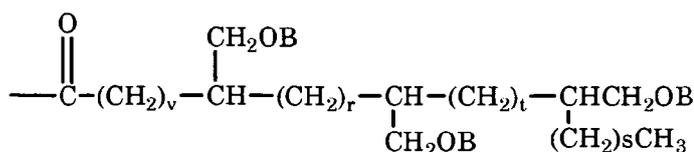
en donde R es el residuo de un compuesto iniciador que tiene n grupos hidroxilo y/o de amina primaria o secundaria, en donde n es al menos dos; cada X es independientemente -O-, -NH- o -NR'-en donde R' es un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo, o aralquilo, sustituido con un grupo inerte, p es un número de 1 a n que representa el número promedio de grupos [X-Z] por molécula de poliol de poliéster que contiene hidroximetilo, Z es una cadena lineal o ramificada que contiene uno o más grupos A, siempre que el número promedio de grupos A por molécula sea  $\geq 1,3$  veces n y cada A se selecciona independientemente del grupo que consiste en A1, A2, A3, A4 y A5, siempre que al menos algunos grupos A sean A1, A2 o A3, en donde A1 es:



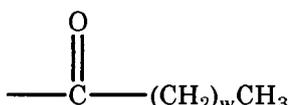
en donde B es H o un enlace covalente unido a un átomo de carbono carbonilo de otro grupo A; m es un número mayor que 3, n es mayor o igual a cero y m + n es de 11 a 19; A2 es:



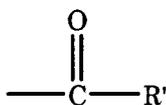
en donde B es como se definió anteriormente, v es un número mayor de 3, r y s son cada número mayor de o igual a cero, v + r + s es de 10 a 18, A3 es:



en donde B, v, cada r y s son como se definieron anteriormente, t es un número mayor o igual a cero y la suma de v, r, s y t es de 10 a 18; A4 es



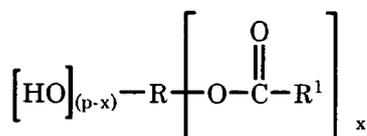
5 donde w es de 10-24, y A5 es



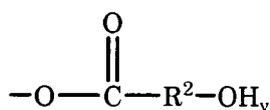
donde R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que se sustituye con al menos un grupo éter cíclico y opcionalmente, uno o más grupos hidroxilo u otros grupos de éter.

10 3. Un poliol que contiene un grupo de amida como se describe en el documento de patente internacional WO 2007/019063. Entre estos están compuestos de amida que tienen grupos hidroximetilo, que convenientemente se describen como una amida de (1) un compuesto de amina primaria o secundaria que contenga al menos un grupo hidroxilo con (2) un ácido graso que contiene al menos un grupo de hidroximetilo. Este tipo de amida tiene al menos un grupo orgánico sustituido de hidroxilo unido al nitrógeno de la amida. Además, un grupo de hidrocarburos C<sub>7-23</sub> está unido al carbono carbonilo del grupo amida. El grupo de hidrocarburos C<sub>7-23</sub> está él mismo sustituido con al menos un grupo hidroximetilo. Otros polioles que contienen el grupo de amida convenientemente se describen como una amida de ácido graso (o éster) y una amina primaria o secundaria que contiene hidroxilo, en el que el grupo de ácido graso se ha modificado para introducir uno o más grupos de (N-hidroalquil)aminoalquilo.

20 4. Un éster de ácido graso sustituido de éster de hidroxilo tal como se describe en el documento de patente internacional WO 2007/019051. Estos materiales contienen al menos dos tipos diferentes de grupos éster. Un tipo de grupo éster se corresponde con el producto de la reacción del grupo carboxilo de un ácido graso con un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo. El segundo tipo de grupo éster cuelga de la cadena de ácido graso, y está unido a la cadena de ácido graso a través del átomo O- del grupo éster. El grupo de éster colgante convenientemente se forma por epoxidación del ácido graso (en el lugar de la insaturación carbono-carbono en la cadena del ácido graso), seguido de la reacción con un hidroxilácido o precursor de hidroxilácido. El grupo de éster colgante incluye al menos un grupo hidroxilo libre. Estos materiales pueden ser representados por la estructura



30 en donde R representa el residuo, después de la eliminación de los grupos hidroxilo, de un compuesto con p grupos de hidroxilo, R<sup>1</sup> representa la porción de hidrocarburos de un ácido graso y x es un número de 1 a p. p es 2 o más, como se analizó anteriormente. Cada unión -R-O-C(O)- representa un grupo éster del primer tipo descrito anteriormente. Al menos una porción de las cadenas R<sup>1</sup> están sustituidas con al menos un grupo éster que contiene hidroxilo, que puede representarse como



35 en donde R<sup>2</sup> es un grupo de hidrocarbilo que puede sustituirse con un grupo inerte, e y es 1 o más, preferiblemente 1 o 2. El enlace que aparece a la izquierda de la estructura se une a un átomo de carbono de la

cadena de ácido graso. Sustituyentes inertes en este contexto son aquellos que no interfieren con la formación del material o su uso para hacer un poliuretano.

5. Un aceite de soja "soplado", como se describe en los documentos de solicitud de las patentes de los Estados Unidos publicadas 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488.

5 6. Un aceite vegetal o grasa animal oligomerizada como se describe en el documento de patente internacional WO 06/116456. El aceite o grasa es oligomerizado por epoxidación de todos o algunos de los enlaces dobles carbono-carbono en el material de partida y, a continuación se lleva a cabo una reacción de apertura de anillo en condiciones que promuevan la oligomerización. Algunos grupos epóxido residuales permanecen a menudo en estos materiales. Un material de este tipo que tiene una funcionalidad de hidroxilo de aproximadamente 4,4 y 10 un peso molecular de aproximadamente 1100 es comercializado por Cargill Inc. con el nombre comercial de BiOH.

7. Materiales de lignina de celulosa que contienen hidroxilo.

8. Almidones modificados que contienen hidroxilos.

15 En otras realizaciones, la mezcla de polioles contiene de 1 a 15% en peso, en función del peso de la mezcla de polioles, de al menos un poliol iniciado por amina aromática (excepto el aducto de 1,2-fenilendiamina) que tiene de 2 a 4 grupos de hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 560. Las amina aromática pueden ser, por ejemplo, cualquier isómero de toluendiamina (como o toluendiamina) o, cualquier isómero de fenilendiamina, 2,2'-, 2,4'-y/o 2,6'-diaminodifenilmetano, y dietiltoluendiamina.

20 En otra realización, el aducto de 1,2-fenilendiamina se usa como una mezcla con al menos un otro poliol de poliéter que tiene una funcionalidad media de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso de hidroxilo equivalente de 100 a 175. El otro poliol de poliéter puede ser, por ejemplo, un sorbitol o un poliéter iniciado por sacarosa/glicerina. El aducto de 1,2-fenilendiamina de la invención puede constituir del 10 al 70% del peso de la mezcla en este caso. Ejemplos de poliéteres iniciados por sacarosa/glicerina o sorbitol que se pueden utilizar incluyen polioles de 25 Voranol® 360, Voranol® RN411, Voranol® RN490, Voranol® 370, Voranol® 446, Voranol® 520, Voranol® 550 y Voranol® 482, disponibles de Dow Chemical Company.

En otra realización, el aducto de 1,2-fenilendiamina está presente en una mezcla de poliol que también contiene al menos un otro poliol de poliéter, que tiene una funcionalidad de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso de hidroxilo equivalente de 100 a 175, y que no está iniciado por amina y al menos un otro poliol iniciado por amina que tiene una funcionalidad de 2,0 a 4,0 (preferiblemente de 3,0 a 4,0) y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 225. 30 El otro poliol iniciado por amina puede estar iniciado con, por ejemplo, amoníaco, etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamine, metanolamina, dimetanolamina, y toluendiamina (todos los isómeros). Son preferidos los polioles iniciados por etilendiamina y toluendiamina en este caso. La mezcla de polioles puede contener de 5 a 50% en peso del aducto de la 1,2-fenilendiamina de la invención; del 20 al 70% en peso del poliol no iniciado por amina y del 2 al 20% en peso del poliol iniciado por otra amina. La mezcla de poliol puede contener hasta un 15% en peso de todavía otro poliol, que no esté iniciado por amina y que tenga una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso de hidroxilo equivalente de 90 a 500, preferiblemente de 200 a 500. Ejemplos concretos de mezclas de polioles como acabamos de describir incluyen una mezcla de 5 a 50% en peso de los de 1,2-fenilendiamina, del 20 al 70% de los polioles de poliéter iniciados por sacarosa/glicerina o sorbitol que tienen una funcionalidad promedio de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso de hidroxilo equivalente de 100 a 175, del 2 al 20% en peso de un poliol iniciado por etilendiamina que tiene un peso equivalente de 100 a 225 y de 0 a 15% en peso de un poliol no iniciado por amina que tiene una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 500. 40

Una mezcla de polioles preferida contiene

45 a) del 5% al 40% en peso, basado en el peso de la mezcla de polioles, de un poliol iniciado por 1,2-fenilendiamina que tiene una funcionalidad media de más de 3,0 hasta 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de desde 75 a 560, el poliol iniciado por 1,2-fenilendiamina es un producto de la reacción de al menos un óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con 1,2-fenilendiamina,

50 b) de 30 a 70% en peso, basado en el peso de la mezcla de polioles, de un poliol de poliéter no iniciado por amina que tiene una funcionalidad de hidroxilo promedio de 4,5 a 7 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175, y

c) al menos uno de c1,) c2) y c3), en la que:

c1) es al menos un poliol de fuente renovable que tiene de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de desde 75 a 1.000 y, cuando está presente, está presente en una cantidad de 2 a 15 partes por peso basado en el peso de la mezcla de polioles,

c2) al menos un poliol iniciado por amina aromático (excepto el aducto de 1,2-fenilendiamina de la invención) que tiene de 2 a 4 grupos de hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 560 y, cuando está presente, está presente en una cantidad de entre 1 a 15% en peso de la mezcla de polioles; y

5 c3) es al menos un poliol de poliéster (excepto el poliol de fuente renovable) que tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 560 y, cuando está presente, está presente en una cantidad de 1 a 10% en peso de la mezcla de polioles.

En estas mezclas de polioles, el componente b es preferiblemente un poliol iniciado por sacarosa/glicerina. En estas mezclas de polioles, el componente c2) es preferentemente un poliol iniciado por una diamina de tolueno y aún más preferentemente un poliol iniciado por una diamina de orto-tolueno.

Las mezclas de polioles como se describen pueden ser preparadas mediante la fabricación individual de los polioles constituyentes y, a continuación, mezclarlos juntos. Alternativamente, pueden ser preparadas las mezclas de polioles formando una mezcla de los compuestos de iniciación respectivos y luego alcoxilando la mezcla de iniciadores para formar la mezcla de polioles directamente. También pueden utilizarse combinaciones de estos enfoques. En particular, se anticipa que una mezcla de 1,2-fenilendiamina y al menos un otro iniciador como se ha descrito puede ser mezclada y alcoxilada simultáneamente, para formar una mezcla de los aductos de 1,2-fenilendiamina y un poliol formado por otro iniciador o iniciadores. El otro iniciador puede ser, por ejemplo, un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo, o dos o más grupos de amina primaria y/o secundaria. Ejemplos de otros iniciadores que pueden utilizarse para preparar un producto de poliol co-iniciado incluyen, por ejemplo, glicerina, sacarosa, sorbitol, agua, toluendiamina y etilendiamina.

La composición formadora de poliuretano contiene al menos un poliisocianato orgánico. El poliisocianato orgánico o su mezcla ventajosamente contienen un promedio de al menos 2,5 grupos isocianato por molécula. Una funcionalidad de isocianato preferida es de aproximadamente 2,5 a unos 3,6 o de aproximadamente 2,6 a unos 3,3 grupos de isocianato/molécula. El poliisocianato o su mezcla ventajosamente tienen un peso equivalente de isocianato de alrededor de 130 a 200. Esto es, preferentemente, de 130 a 185 y más preferiblemente de 130 a 170. Estos valores de funcionalidad y peso equivalente no se necesitan aplicar con respecto a cualquier poliisocianato solo en una mezcla, siempre que la mezcla como un todo cumpla estos valores.

Poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Los poliisocianatos aromáticos son generalmente preferidos. Poliisocianatos ejemplares incluyen, por ejemplo, m-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), los distintos isómeros de difenilmetano diisocianato (MDI), hexametileno1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno diisocianato, MDI hidrogenado (H<sub>12</sub> MDI), naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetiloxi-4,4'-bifenilo diisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4"-trifenilmetano diisocianato, polifenil isocianatos de polimetileno, polifenil poliisocianatos de polimetileno hidrogenados, toluen-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Poliisocianatos preferidos son los llamados productos MDI poliméricos, que son una mezcla de poliisocianatos de polifenileno polimetileno en MDI monomérico. Productos especialmente adecuados de MDI poliméricos tienen un contenido de MDI libre de 5 a 50% en peso, más preferentemente de 10 a 40% en peso. Dichos productos MDI poliméricos son comercializados por la Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de PAPI® y Voranate®.

40 También pueden utilizarse poliisocianatos que contienen carbodiimida, biuret, urea, alofonato o grupos isocianurato.

Un poliisocianato especialmente preferido es un producto MDI polimérico con un promedio de funcionalidad de isocianato de 2,6 a 3,3 grupos de isocianato/molécula y un peso equivalente de isocianato de 130 a 170. Productos adecuados disponibles comercialmente de ese tipo incluyen PAPI™ 27, Voranate™ M229, Voranate™ 220, Voranate™ 290, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, todos de Dow Chemical. También pueden utilizarse prepolímeros y quasi-prepolímeros terminados en isocianato (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato monoméricos). Estos son preparados haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato orgánico con un poliol, tal como uno o más de los polioles descritos anteriormente. Los métodos adecuados para la preparación de estos prepolímeros son bien conocidos. Dicho prepolímero o quasi-prepolímero preferiblemente tiene una funcionalidad de isocianato de 2,5 a 3,6 y un peso equivalente de isocianato de 130 a 200.

50 El poliisocianato se utiliza en una cantidad suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 80 a 1.000. El índice de isocianato se calcula como el número de grupos isocianato

reactivos proporcionados por el componente de poliisocianato dividido por el número de grupos de isocianato reactivos en la composición formadora del poliuretano (incluidos los contenidos en los agentes espumantes reactivos al isocianato, como el agua) y multiplicando por 100. Se considera que el agua tiene dos grupos isocianato reactivos por molécula a efectos de calcular el índice de isocianato. Un índice de isocianato preferido es de 90 a 400 y un índice de isocianato más preferido es de 100 a 150.

El agente espumante utilizado en la composición que forma el poliuretano puede incluir agua y/o al menos un agente espumante físico. El agente espumante físico es un hidrocarburo, hidrofluorcarburo, hidroclorofluorcarburo, fluorcarburo, éter dialquílico o éteres dialquílicos sustituidos con flúor o una mezcla de dos o más de los mismos. Agentes espumantes físicos de estos tipos incluyen propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobuteno, ciclopentano, éter dimetílico, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), clorodifluorometano (HCFC-22), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). Se prefieren los agentes espumantes de hidrocarburo e hidrofluorcarburo. Es generalmente preferido incluir agua adicional en la formulación, además del agente espumante físico.

Agente(s) espumante(s) se utilizan preferentemente en una cantidad suficiente para que la formulación se cure formando una espuma con una densidad de moldeado de 16 a 160 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 16 a 64 kg/m<sup>3</sup> y especialmente de 20 a 48 kg/m<sup>3</sup>. Para lograr estas densidades, se utiliza convenientemente un agente espumante de hidrocarburo o hidrofluorcarburo en una cantidad que va desde unas 10 a unas 40, preferiblemente de aproximadamente 12 a unas 35, partes en peso por 100 partes en peso del poliol(es). El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como un gas de expansión. El agua se utiliza adecuadamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 1,5 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso del poliol(es).

La composición formadora del poliuretano incluirá típicamente al menos un catalizador para la reacción del poliol(es) y/o el agua con el poliisocianato. Catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los descritos en el documento de patente de los Estados Unidos N° 4.390.645 y en el documento de patente internacional WO 02/079340. Catalizadores representativos incluyen compuestos de amina terciaria y compuestos de fosfina, quelatos de diferentes metales, sales metálicas ácidas de ácidos fuertes; bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de diferentes metales, sales de ácidos orgánicos con una variedad de metales, derivados organometálicos de estaño tetravalente, As, Sb y Bi trivalente y pentavalente y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Los catalizadores de amina terciaria son generalmente preferidos. Entre los catalizadores de amina terciaria están la dimetilbencilamina (tal como Desmorapid® DB de Rhine Chemie), 1,8-diazo (5,4,0) undecano-7 (tal como Polycat® SA-1 de Air Products), pentametildietilentriamina (tal como Polycat® 5 de Air Products), dimetilciclohexilamina (tal como Polycat® 8 de Air Products), trietilenodiamina (tal como Dabco® 33LV de Air Products), dimetiletilamina, n-etilmorfolina, compuestos de N-alquildimetilamina tales como N-etil N,N-dimetilamina y N-cetil N,N-dimetilamina, compuestos de N-alquil morfolina tales como N-etil morfolina y N-coco morfolina, y similares. Otros catalizadores de amina terciaria que son útiles son los que se comercializan por Air Products con los nombres comercializados de Dabco® NE1060, Dabco® NE1070, Dabco® NE500, Dabco® TMR-2, Dabco® TMR 30, Polycat® 1058, Polycat® 11, Polycat® 15, Polycat® 33, Polycat® 41 y Dabco® MD45, y los comercializados por Huntsman bajo los nombres comerciales de ZR 50 y ZR 70. Además, ciertos polioles iniciados por aminas pueden utilizarse en esta solicitud como materiales catalíticos, incluyendo aquellos descritos en el documento de patente internacional WO 01/58976 A. Pueden usarse mezclas de dos o más de lo que antecede.

El catalizador se utiliza en cantidades suficientes catalíticamente. Para los catalizadores de amina terciaria preferidos, una cantidad adecuada de los catalizadores es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 partes, especialmente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3 partes, de catalizador de amina terciaria por 100 partes en peso del poliol(es).

Un catalizador de trimerización puede utilizarse si se desea para promover la formación de grupos de isocianurato. El catalizador de trimerización generalmente se utiliza junto con un índice de isocianato de 150 o más, especialmente 200 o superior. Las bases fuertes tales como los compuestos de metales alcalinos son catalizadores de trimerización útiles.

La composición formadora de poliuretano también contiene preferentemente al menos un tensioactivo, lo que ayuda a estabilizar las celdas de la composición cuando el gas evoluciona para formar burbujas y expandir la espuma. Ejemplos de tensioactivos apropiados incluyen sales de metales alcalinos y sales de amina de ácidos grasos tales como el oleato sódico, estearato sódico, ricinolatos de sodio, oleato de dietanolamina, estearato, de dietanolamina ricinoleato de dietanolamina, y similares; sales de metales alcalinos y sales de aminas de ácidos sulfónicos tales como el ácido dodecilmecanosulfónico y el ácido dinaftilmetanodisulfónico; ácido ricinoleico; polímeros o copolímeros de siloxano-oxialquileño y otros organopolisiloxanos; alquilfenoles oxietilados tales como Tergitol NP9 y Triton X100, de The Dow Chemical Company; alcoholes grasos oxietilados tales como Tergitol 15-S-9, de The Dow Chemical Company; aceites de parafina; aceite de ricino; ésteres del ácido ricinoleico; aceite rojo de pavo; aceite de cacahuete; parafinas; alcoholes grasos; dimetilpolisiloxanos y acrilatos oligoméricos con grupos laterales de polioxialquileño y fluoroalcano. Estos tensioactivos generalmente se usan en una cantidad de 0,01 a 6 partes en peso basado en 100 partes en peso del poliol.

Generalmente se prefieren los tensioactivos de organosilicona. Hay una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona que son comercialmente disponibles, incluyendo los que se venden por Goldschmidt con el nombre de Tegostab® (tales como tensioactivos Tegostab B-8462, BS-427, B-8433 y B-8404), los que se venden por OSi Specialties con el nombre de Niox® (tales como tensioactivos Niox® L6900 y L6988) así como varios productos

tensioactivos comercializados por Air Products and Chemicals, tales como tensioactivos DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 y DC-5098.

5 Además de los ingredientes que preceden, la composición formadora de poliuretano puede incluir varios componentes auxiliares, tales como rellenos, colorantes, enmascarantes del olor, retardadores del fuego, biocidas, antioxidantes, estabilizadores de UV, agentes antiestáticos, y modificadores de viscosidad.

Ejemplos de retardadores del fuego adecuados incluyen compuestos de fósforo, compuestos que contienen halógenos y melamina.

10 Ejemplos de rellenos y pigmentos incluyen de carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azoicos/diazoicos, ftalocianinas, dioxazinas, espuma de poliuretano rígida reciclada y carbono negro.

Ejemplos de estabilizadores de UV incluyen hidroxibenzotriazoles, tiocarbamato de dibutilo de zinc, 2,6-diterciaributilcatecol, hidroxibenzofenonas, aminas con impedimento y fosfitos.

15 Excepto para los rellenos, los aditivos que preceden generalmente se utilizan en pequeñas cantidades, tales como de 0,01 por ciento a 3 por ciento en peso cada uno de la formulación de poliuretano. Los rellenos pueden utilizarse en cantidades tan altas como el 50% en peso de la formulación de poliuretano.

20 La composición formadora de poliuretano se prepara reuniendo los distintos componentes juntos en condiciones tales que el poliol(es) e isocianato(s) reaccionan, el agente espumante genera un gas, y la composición se expande y cura. Todos los componentes (o cualquier sub-combinación suya) excepto el poliisocianato pueden ser mezclados previamente en una composición de polioles formulada, si así se desea, que luego se mezcla con el poliisocianato cuando se va a preparar la espuma. Los componentes pueden ser calentados previamente si así se desea, pero normalmente esto no es necesario, y los componentes pueden mezclarse a alrededor de la temperatura ambiente (~22° C) para llevar a cabo la reacción. Generalmente no es necesario aplicar calor a la composición para dirigir el curado, pero esto se puede también hacer si así se desea.

25 La invención es particularmente útil en las aplicaciones llamadas de "colado/moldeado in situ", en las que la composición formadora de poliuretano es dispensada en una cavidad y forma una espuma dentro de la cavidad para rellenarla y proporcionar atributos de aislamiento estructural y/o térmico a un ensamblaje. La nomenclatura "colado/moldeado in situ" se refiere al hecho de que la espuma se crea en la ubicación donde se necesita, en lugar de ser creada en una etapa y después montada en su lugar en una etapa de fabricación independiente. Los procedimientos de colado/moldeado in situ son utilizados corrientemente para fabricar electrodomésticos tales como refrigeradores, congeladores y enfriadores y otros productos similares que tienen paredes que contienen la espuma de aislamiento térmico. La presencia del aducto de 1,2-fenilendiamina en la composición formadora del poliuretano tiende a proporcionar un buen flujo a la formulación y tiempos de desmoldado cortos, mientras que al mismo tiempo produce una espuma de factor k bajo.

35 Las paredes de los electrodomésticos tales como refrigeradores, congeladores y enfriadores son aisladas más convenientemente de acuerdo con la invención con un primer montaje de una cubierta exterior y un revestimiento interior juntos, de manera que se forme una cavidad entre la cubierta y el revestimiento. La cavidad define el espacio que se va a aislar, así como las dimensiones y forma de la espuma que se produce. Normalmente, la cubierta y el revestimiento están enlazados juntos de alguna manera, tal como por soldadura, enlace de fusión o a través del uso de algún adhesivo (o alguna combinación de éstos) antes de la introducción de la formulación de espuma. En la mayoría de los casos, la cubierta y el revestimiento pueden estar apoyados o mantenidos en las posiciones relativas correctas utilizando una plantilla o cualquier otro aparato. Se proporcionan una o más entradas a la cavidad, a través de las cuales puede introducirse la formulación de espuma. Generalmente, se proporcionan una o más salidas para permitir que el aire en la cavidad se escape a medida que la cavidad se llena con la formulación de espuma y la formulación de espuma se expande.

45 Los materiales de construcción de la cubierta y el revestimiento no son particularmente críticos, siempre que pueden soportar las condiciones de las reacciones de curado y expansión de la formulación de espuma. Por lo tanto, en la mayoría de los casos, los materiales de construcción se seleccionarán con respecto a los atributos específicos de rendimiento que se deseen en el producto final. Metales como el acero son utilizados corrientemente como cubierta, particularmente en electrodomésticos grandes tales como las neveras o congeladoras. Plásticos tales como resinas de policarbonatos, resinas de polipropileno, resinas de polietileno estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o resinas de poli estireno de alto impacto se utilizan más a menudo en electrodomésticos pequeños (tales como enfriadores) o aquellos en los que es importante un peso bajo. El revestimiento puede ser un metal, pero normalmente es un plástico como se acaba de describir.

55 A continuación, se introduce la formulación de espuma en la cavidad. Se mezclan los diversos componentes de la formulación de espuma y la mezcla se introduce rápidamente en la cavidad, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es común mezclar primero el poliol(es) junto con el agua y cualquier agente físico espumante que pueda utilizarse (y a menudo el catalizador y/o tensioactivo también) para producir un poliol formulado. El poliol formulado

puede almacenarse hasta que llegue el momento de preparar la espuma, momento en el que se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Normalmente no es necesario calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, ni se necesita normalmente calentar la formulación dentro de la cavidad para dirigir el curado, aunque uno o ambos de estos pasos pueden tomarse si así se desea. La cubierta y el revestimiento pueden actuar como un disipador térmico en algunos casos, y eliminar el calor de la formulación de espuma reactiva. Si es necesario, la cubierta y/o el revestimiento pueden calentarse un poco (como hasta 50° C y más típicamente 35-40° C) para reducir este efecto disipador térmico, o para dirigir el curado.

Se introduce una cantidad suficiente de la formulación de espuma tal que, después de que se ha expandido, la espuma resultante llena esas porciones de la cavidad donde se desea la espuma. Más generalmente, esencialmente toda la cavidad se llena de espuma. Es generalmente preferido "sobre empaquetar" la cavidad ligeramente, introduciendo más de la formulación de espuma que mínimamente se necesite para llenar la cavidad, lo que aumenta ligeramente la densidad de la espuma. El sobre empaquetamiento proporciona beneficios tales como mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el período posterior al desmolde. Generalmente, la cavidad es sobre empaquetada del 4 al 20% en peso. La densidad final de la espuma para la mayoría de las aplicaciones de electrodomésticos está preferentemente en el intervalo de 28 a 40 kg/m<sup>3</sup>.

Si así se desea, el proceso puede ser practicado junto con diversos métodos de llenado del molde asistido por el vacío, tal como la inyección asistida por el vacío (VAI), en el que la mezcla de reacción se inyecta en una cavidad de molde cerrada que está a presión reducida. Dichos métodos se describen, por ejemplo, en el documento de patente internacional WO 07/058793.

Después de que la formulación de espuma se haya expandido y curado lo suficiente como para ser dimensionalmente estable, el ensamblaje resultante puede ser "desmoldado" mediante la eliminación de la plantilla u otro tipo de apoyo que se haya utilizado para mantener la cubierta y el revestimiento en sus posiciones relativas correctas. Tiempos de desmoldado cortos son importantes para la industria de electrodomésticos, puesto que los tiempos de desmoldado más cortos permiten fabricar más piezas por unidad de tiempo.

Los tiempos de desmoldado pueden ser evaluados como sigue: un molde de Brett "jumbo" de 28 litros recubierto con un agente de liberación está condicionado a una temperatura de 45° C. Se inyectan 896 g ± 4 g de una formulación de espuma en el molde para obtener una espuma de densidad 32 kg/m<sup>3</sup>. Después de un período de 6 minutos, la espuma se retira del molde y se mide el espesor de la espuma. Después de 24 horas más, se vuelve a medir el espesor de la espuma. La diferencia entre el espesor después de 24 horas y el espesor inicial es una indicación de la expansión de la espuma después del desmoldado. El tiempo de desmoldado se considera suficientemente largo si la expansión después del desmoldado no es de más de 4 mm en esta prueba.

Como se mencionó, el flujo es otro atributo importante de la formulación de espuma. Para los fines de este invento, se evalúa el flujo usando un molde rectangular de "Brett", con dimensiones de 200 cm x 20 cm x 5 cm (~ 6,6" x 8" x 2 "). Se forma la composición formadora de poliuretano, e inmediatamente se inyecta en el molde de Brett, que está orientado verticalmente (es decir, la dirección de 200 cm está orientada verticalmente) y precalentado a 45 ± 5° C. Se permite que la composición se expanda contra su propio peso y se cure dentro del molde. Se selecciona la cantidad de composición formadora de poliuretano de manera que la espuma resultante sólo rellene el molde justo. La densidad de la espuma resultante se mide después y se compara con la densidad de una espuma de ascenso libre de la misma formulación (por medio de la inyección de la formulación dentro de una bolsa de plástico o una caja de cartón abierta donde puede expandirse libremente verticalmente y horizontalmente contra la presión atmosférica). Se considera que la relación entre la densidad de la espuma de molde Brett a la densidad de ascenso libre representa el "índice de flujo" de la formulación. En esta invención, los valores de índice de flujo están generalmente por debajo de 1,8 y son preferentemente de 1,2 a 1,5.

La espuma de poliuretano ventajosamente exhibe un factor k bajo. El factor k de una espuma puede depender de varias variables, entre las que la densidad es importante. Para muchas aplicaciones, una espuma de poliuretano rígida, que tiene una densidad de 28,8 a 40 kg/m<sup>3</sup> (1,8 a 2,5 libras/pies cúbicos) muestra una buena combinación de propiedades físicas, estabilidad dimensional y costo. La espuma de acuerdo con la invención, que tiene una densidad dentro de ese intervalo, preferiblemente exhibe un factor k a 10° C de no más de 22, preferiblemente no mayor de 20 y más preferentemente no mayor de 19,5 mW/m<sup>-3</sup>K. Una espuma de densidad superior podrá exhibir un factor k algo superior.

Además de las espumas para los electrodomésticos y de aislamiento térmico que se han descrito anteriormente, la invención es también útil para producir espumas amortiguadoras del ruido de un vehículo, una o más capas de un tablero laminado, aislamiento de tuberías y otros productos de espuma. La invención es de especial interés cuando se busca un curado rápido, y o se desean buenas propiedades aislantes térmicas en la espuma.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se agrega 1,2-fenilendiamina (3.990 g, 37 moles) a un reactor de vidrio purgado con nitrógeno, y calentado a 125° C. El reactor está presurizado a ~ 4.500 kPa con óxido de propileno, y la presión se mantiene hasta que un total de 6.428 g (111 moles) de óxido de propileno es alimentado al reactor. Se deja entonces que la reacción se digiera dos horas a 125° C, tras lo cual se agregan 86 g de una solución de hidróxido de potasio al 45% en agua. Se elimina el agua al vacío a 115° C, y el reactor nuevamente es calentado a 125° C. Se alimenta más óxido de propileno en el reactor hasta que se añada un adicional 5392 g (93 moles) de óxido de propileno. Se deja entonces que la reacción se digiera nuevamente durante 2 horas, momento en el cual se añade una solución de ácido acético en agua al 70%. El polirol resultante tiene un peso equivalente de 127,5 y una viscosidad de sólo 4.320 centipoises a 50° C. El polirol contiene aproximadamente 3,4 grupos hidroxilo por molécula, alrededor de 0,6 grupos de amina secundaria por molécula y menos de 0,05 grupos de amina primaria por molécula. El aducto corresponde a un mol de 1,2-fenilendiamina y unos 5,6 moles de óxido de propileno.

Ejemplo 2

Se agrega 1,2-fenilendiamina (3.983 g, 37 moles) a un reactor de vidrio purgado con nitrógeno, y calentado a 107° C. El reactor está presurizado a ~ 4.500 kPa con óxido de propileno, y la presión se mantiene hasta que un total de 6.428 g (111 moles) de óxido de propileno es alimentado al reactor. Se deja entonces que la reacción se digiera dos horas a 107° C, tras lo cual se agregan 86 g de una solución de hidróxido de potasio al 45% en agua. Se elimina el agua al vacío a 115° C, y el reactor nuevamente es calentado a 115° C. Se alimenta más óxido de propileno en el reactor hasta que se añada un adicional 5315 g (92 moles) de óxido de propileno. Se deja entonces que la reacción se digiera nuevamente durante 2 horas, momento en el cual se añade una solución de ácido acético en agua al 70%. El polirol resultante tiene un peso equivalente de 127,2 y una viscosidad de sólo 4.920 centipoises a 50° C. El polirol contiene aproximadamente 3,4 grupos hidroxilo por molécula, alrededor de 0,6 grupos de amina secundaria por molécula y menos de 0,05 grupos de amina primaria por molécula. El aducto corresponde a un mol de 1,2-fenilendiamina y unos 5,6 moles de óxido de propileno.

Ejemplos 3, 4 y muestra comparativa A

Se produce la espuma rígida de poliuretano de los ejemplos 3, 4 y la muestra comparativa A a partir de los componentes descritos en la tabla 1. El procesamiento de la espuma se realiza utilizando una máquina de alta presión Hi Tech CS-50 operada a un rendimiento de 175-225 g/s. La formulación de espuma se inyecta en una bolsa (para medir la densidad de ascenso libre) y en un molde de Brett vertical que es precalentado a 45° C. Las temperaturas de los componentes antes de la mezcla son ~ 21° C.

El polirol 1,3-fenilendiamina utilizado en la muestra comparativa A tiene una viscosidad mayor de 150.000 cps a 50° C, lo que hace muy difícil su manejo y procesamiento.

Tabla 1

Componente	Partes en peso		
	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Muestra comparativa A
Poliol iniciado por sorbitol <sup>1</sup>	57,0	57,0	57,0
Poliol del ejemplo 1	15,6	0	0
Poliol del ejemplo 2	0	15,6	0
Poliol de 1,3-fenilendiamina <sup>2</sup>	0	0	15,6
Poliol iniciado por etilendiamina <sup>3</sup>	11,0	11,0	11,0
Poli(óxido de propileno) diol <sup>4</sup>	10,0	10,0	10,0
Agua	2,4	2,4	2,4
Tensioactivo de silicona	2,0	2,0	2,0
Catalizadores de amina	2,0	2,0	2,0
Ciclopentano	14,0	14,0	14,0
MDI polimérico (índice)	155 (índice 115)	155 (índice 115)	155 (índice 115)

<sup>1</sup>Un 6,0 poli(óxido de propileno) diol funcional que tiene un número de hidroxilos de 482. <sup>2</sup>Un poli(óxido de propileno) iniciado por 1,3-fenilendiamina que tiene un peso equivalente de alrededor de 109. <sup>3</sup>Un poli(óxido de propileno) que tiene un número de hidroxilos de 500. <sup>4</sup>Un diol que tiene un peso molecular de alrededor de 400.

## ES 2 375 337 T3

5 Se midieron el tiempo de crema, tiempo de gel, tiempo de secado al tacto, densidad de ascenso libre, densidad de relleno mínimo y promedio de la fuerza de compresión para cada una de las espumas. El factor  $k$  a  $10^{\circ}\text{C}$  se mide en muestras de  $8'' \times 1'' \times 1''$  ( $20 \times 2,5 \times 2,5$  cm) utilizando un dispositivo de Láser Comp Fox 200, a una temperatura de placa fría superior de  $-3^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de placa caliente inferior de  $23^{\circ}\text{C}$ , y se determinó ser  $19,15 \text{ mW/m}^{\circ}\text{K}$ . La expansión posterior al desmoldado se determinó después de 6 y 7 minutos de tiempo de curado en un molde jumbo de Brett. Los resultados son como se indica en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Propiedad	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Muestra comparativa A
Tiempo de crema, s	4	3	3
Tiempo de gel, s	35	36	38
Tiempo de secado al tacto, s	51	51	53
Densidad de ascenso libre, $\text{kg/m}^3$	22,25	22,44	22,26
Densidad de relleno mínimo, $\text{kg/m}^3$	32,26	32,27	31,30
Índice de flujo	1,45	1,44	1,41
Promedio de la fuerza de compresión, kPa	142,91	140,42	146,56
Factor $k$ a $10^{\circ}\text{C}$ , $\text{mW/m}^{\circ}\text{K}$	18,95	19,08	19,23
Expansión a tiempo de desmoldado de 6 minutos, mm	3,10	2,70	3,40
Expansión a tiempo de desmoldado de 7 minutos, mm	2,20	2,20	2,60

10 Los ejemplos 3 y 4 tienen factores  $k$  menores y tiempo de desmoldado más cortos (tal como indica las expansiones de desmoldado más bajas a 6 y 7 minutos) que la muestra comparativa A. El índice de flujo y las densidades de las espumas son muy consistentes.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para preparar una espuma rígida basada en isocianato, que comprende:
  - a) formar una mezcla reactiva que contenga como mínimo
    - 1) un aducto de 1,2-fenilendiamina y óxido de propileno, óxido de etileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, el aducto tiene una media de 2,8 a 4,0 grupos hidroxilo por molécula, desde 0 hasta 1,0 grupos de amina secundaria por molécula y de 0 a 0,2 grupos de amina primaria por molécula y un peso equivalente por átomo de hidrógeno activo de aproximadamente 60 a 250, o una mezcla del aducto de 1,2-fenilendiamina con al menos otro polioli, siempre que dicha mezcla contenga al menos un 5% en peso del aducto de 1,2-fenilendiamina;
    - 2) al menos un agente espumante;
    - 3) al menos un poliisocianato; y
  - b) someter la mezcla reactiva a condiciones tales que la mezcla reactiva se expanda y cure para formar una espuma rígida.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente espumante incluye agua.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde el agente espumante incluye un agente espumante físico.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el agente espumante físico incluye al menos un hidrocarburo, hidrofluorcarburo, hidroclofluorcarburo, fluorcarburo, éter dialquílico o éter dialquílico sustituido con flúor.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la mezcla de reacción contiene una mezcla de un aducto de 1,2-fenilendiamina y al menos otro poliéter polioli que tiene una funcionalidad de hidroxilo de 4,5 a 7 y un peso de hidroxilo equivalente de 100 a 175.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde la mezcla de reacción contiene además al menos un polioli adicional iniciado por amina que tiene un promedio de funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 4,0 y un peso de hidroxilo equivalente de 100 a 225.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde la mezcla de reacción contiene además un polioli no iniciado por amina que tiene una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso de hidroxilo equivalente de 90 a 500.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la mezcla de reacción contiene una mezcla del aducto de 1,2-fenilendiamina y al menos un polioli de poliéster.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el índice de isocianato es de 90 a 400.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la mezcla de reacción se dispensa dentro de una cavidad y forma una espuma dentro de la cavidad para llenar la cavidad y proporcionar atributos estructurales o de aislamiento térmico a un ensamblaje.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el ensamblaje es un electrodoméstico y la espuma rígida es una espuma de aislamiento térmico.
12. El procedimiento de la reivindicación 10 o 11, en donde la mezcla de reacción se dispensa dentro de una cavidad que está a presión reducida.
13. Una espuma rígida basada en isocianato preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. La espuma de la reivindicación 13, que se forma para uso como una espuma de aislamiento de un electrodoméstico, una capa de un tablero laminado, aislamiento de tuberías o un miembro amortiguador de un vehículo.