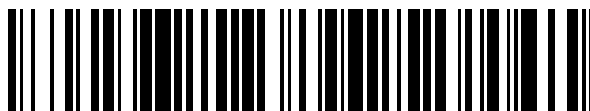


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 504**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09763336 .6**
96 Fecha de presentación: **05.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2288637**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54 Título: **Procedimiento para preparar una espuma rígida de poliuretano a partir de polioles iniciados con metilendis(ciclohexilamina)**

30 Prioridad:
10.06.2008 US 60236 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2012

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

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

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 378 504 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

Procedimiento para preparar una espuma rígida de poliuretano a partir de polioles iniciados con metilénbis(ciclohexilamina).

Esta invención se refiere a un procedimiento para fabricar espumas rígidas de poliuretano.

5 Las espumas rígidas de poliuretano se han usado ampliamente durante varias décadas como espumas de aislamiento en aparatos y otras aplicaciones, así como en una variedad de otros usos. Estas espumas se preparan con la reacción de un poliisocianato y uno o más compuestos de polioliol, poliamina o aminoalcohol. Los compuestos de polioliol, poliamina o aminoalcohol se pueden caracterizar porque tienen unos pesos equivalentes, por grupo de isocianato reactivo, en el intervalo de hasta aproximadamente 300, y una media de más de tres grupos hidroxilo y/o amino por molécula. La reacción se realiza en presencia de un agente de soplado que genera un gas conforme transcurre la reacción. El gas expande la mezcla de reacción y comunica una estructura celular.

10 Originalmente, el agente de soplado escogido fue un clorofluorocarbono (CFC) "duro" tal como el triclorofluorometano o el diclorodifluorometano. Estos CFC se trataban muy fácilmente y producían una espuma que tenía unas propiedades de aislamiento térmico muy buenas. Sin embargo, los agentes de soplado de CFC se han eliminado progresivamente debido a cuestiones medioambientales.

15 Los CFC se han remplazado por otros agentes de soplado tales como los hidrofluorocarbonos, hidrocarburos de bajo punto de ebullición, hidroclorofluorocarbonos, compuestos etéricos, y agua (que reacciona con los isocianatos para generar dióxido de carbono). En la mayor parte, estos agentes de soplado alternativos son aislantes térmicos menos eficaces que sus predecesores de CFC. La capacidad de una espuma para proporcionar aislamiento térmico a menudo se expresa 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 y por unidad de tiempo, teniendo en cuenta el espesor de la espuma y la diferencia de temperatura aplicada de un extremo a otro del espesor de la espuma. Las espumas producidas usando agentes de soplado alternativos tienden a tener factores k más altos que las producidas usando agentes de soplado de CFC "duros". Esto ha forzado a los productores de espuma rígida a modificar sus formulaciones de espuma de otras formas para compensar la pérdida en los valores de aislamiento térmico resultantes del cambio de agente de soplado. Muchas de estas modificaciones se orientan en reducir el tamaño de las celdas de la espuma. Las celdas con dimensiones más pequeñas tienden a proporcionar unas propiedades de aislamiento térmico mejores.

20 Se ha encontrado que las modificaciones en la formulación de espuma rígida que mejoran el factor k tienden a afectar las características de tratamiento de la formulación de una forma no deseada. Son importantes las características de curado de la formulación, especialmente en aplicaciones de colada in situ tales como las de espuma para aparatos. Por ejemplo, los armarios frigoríficos y congeladores normalmente se aíslan acoplado parcialmente una envolvente exterior y un revestimiento interior, y sujetándolos en una posición tal que se forme una cavidad entre ellos. La formulación de espuma se introduce en la cavidad, donde se expande para rellenar la cavidad. La espuma proporciona aislamiento térmico y comunica resistencia estructural al conjunto. La forma en que se cura la formulación de espuma es importante en al menos dos aspectos. Primero, la formulación de espuma debe curarse rápidamente para formar una espuma dimensionalmente estable, de forma que el armario acabado se puede retirar del posicionador. Generalmente, esta característica se refiere como tiempo de "desmoldeo", y afecta directamente a la velocidad a la que se pueden producir los armarios.

30 Además, las características de curado del sistema afectan una propiedad conocida como "índice de fluidez" o simplemente "fluidez". Una formulación de espuma se expandirá hasta una cierta densidad (conocida como "densidad de expansión libre") si se le permite expandir contra restricciones mínimas. Cuando la formulación debe rellenar un armario frigorífico o un congelador, su expansión se restringe algo de varias formas. En el interior de la estrecha cavidad, la espuma se debe expandir principalmente en una dirección vertical (en lugar de en la horizontal). Como consecuencia, la formulación se debe expandir contra una cuantía importante de su propio peso. La formulación de espuma también debe fluir alrededor de las esquinas y en todas las partes de las paredes de la cavidad. Además, a menudo la cavidad es limitada o no está en comunicación con la atmósfera, y por ello la atmósfera de la cavidad ejerce una presión adicional sobre la espuma en expansión. Debido a estas restricciones, para rellenar la cavidad se necesita una mayor cantidad de formulación de espuma que la pronosticada a partir de la densidad de expansión libre solamente. La cantidad de formulación de espuma necesaria para rellenar mínimamente la cavidad se puede expresar como la densidad de rellenado mínima (peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación entre la densidad de rellenado mínima y la densidad de expansión libre es el índice de fluidez. Idealmente, el índice de fluidez es 1,0, pero en las formulaciones comercialmente prácticas es del orden de 1,2 a 1,8. Se prefieren los índices de fluidez más bajos, siendo iguales todas las demás cosas, porque cuando se necesita una espuma de peso más pequeño los costes de las materias primas son más bajos.

45 Las modificaciones de las formulaciones de espuma que favorecen un bajo factor k tienden a tener un efecto adverso sobre el tiempo de desmoldeo, el índice de fluidez o ambos. Por lo tanto, aunque se han desarrollado formulaciones que coinciden estrechamente con las formulaciones a base de CFC en cuanto al factor k, a menudo el coste global del uso de estas formulaciones es más alto debido a una productividad más baja (a consecuencia de

unos tiempos de desmoldeo mayores), unos costes de materias primas más altos (a consecuencia de un índice de fluidez más alto) o ambos.

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

5 La invención es un procedimiento para preparar una espuma rígida de poliuretano, que comprende:

a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos

10 1) un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxílica media mayor que 3,0 a 4,0 y un peso equivalente hidroxílico de 75 a 560, siendo el poliol iniciado con amina un producto de la reacción de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄ con un compuesto iniciador de metileno bis(ciclohexilamina), o una mezcla del poliol iniciado con amina con al menos otro poliol, con tal que tal mezcla contenga al menos 5% en peso del poliol iniciado con amina;

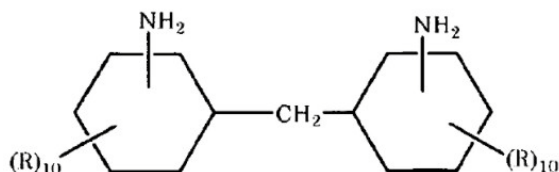
2) al menos un agente de soplado físico de hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, éter de dialquilo o éter de dialquilo sustituido con flúor; y

3) al menos un poliisocianato; y

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

Se ha encontrado que las formulaciones de espuma rígida que incluyen el poliol iniciado con metileno bis(ciclohexilamina) a menudo presentan unas características de curado deseables (que se indican mediante unos índices de fluidez por debajo de 1,8) y unos tiempos de desmoldeo cortos, y se curan para formar una espuma que tiene unas propiedades excelentes de aislamiento térmico (es decir, un bajo factor k). Particularmente, se observan estas ventajas cuando el poliol iniciado con metileno bis(ciclohexilamina) se usa mezclado con uno o más polioles diferentes que tienen una funcionalidad hidroxílica de 4 a 8 y un peso equivalente hidroxílico de 75 a 200.

20 El poliol iniciado con amina es un poliéter que se prepara a partir de al menos un compuesto iniciador de metileno bis(ciclohexilamina). Para los propósitos de esta invención, un compuesto iniciador de "metileno bis(ciclohexilamina)" es un compuesto que contiene un grupo metileno que está sustituido con dos grupos ciclohexilamina, que pueden contener unos sustituyentes adicionales como se describe con más detalle más adelante. Para los propósitos de esta invención, un "poliol iniciado con metileno bis(ciclohexilamina)" es un poliol preparado haciendo reaccionar un iniciador de metileno bis(ciclohexilamina), como se ha definido, con al menos un óxido de alquileo C₂-C₄. Los grupos ciclohexilo pueden no estar sustituidos o estar inerte sustituidos. El compuesto iniciador de "metileno bis(ciclohexilamina)" se puede representar mediante la estructura:



en la que cada R es hidrógeno o un sustituyente inerte. Los grupos NH₂ pueden estar en las posiciones 2, 3 ó 4. Los dos grupos NH₂ pueden estar posicionados simétrica o asimétricamente con respecto al grupo metileno central. Los isómeros preferidos son los isómeros 2,2', 4,4' y 2,4'.

35 Preferiblemente cada R es hidrógeno, pero uno o más cualquiera de los grupos R puede ser un sustituyente inerte. Un sustituyente "inerte" es el que (1) no es reactivo con un óxido de alquileo bajo las condiciones de alcoxilación (como se describe más adelante), (2) no es reactivo con los grupos isocianato y (3) no afecta significativamente a la capacidad del compuesto de metileno bis(ciclohexilamina) para ser alcoxilado y del poliol resultante para reaccionar con un poliisocianato para formar enlaces uretano. Los sustituyentes inertes incluyen grupos hidrocarbilo tales como el alquilo, alqueno, alquino, arilo, alquilo sustituido con arilo, cicloalquilo; grupos éter; grupos amino terciarios. Se prefiere que cualquiera de los grupos sustituyentes R que puedan estar presentes sea un alquilo C₁-C₄. Entre estos están los grupos metilo, propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo, siendo preferido entre estos el metilo. Si está presente un grupo sustituyente inerte, se prefiere que no tenga más que un grupo tal por anillo de ciclohexano. Lo más preferiblemente, todos los grupos R son hidrógeno y el compuesto no está sustituido.

45 Algunos iniciadores específicos de metileno bis(ciclohexilamina) incluyen el metileno bis(4-aminociclohexano), metileno bis(2-aminociclohexano), 2,4'-diamino-metileno bis(ciclohexano), metileno bis(4-amino-2-metil-ciclohexano), metileno bis(2-amino-4-metil-ciclohexano), metileno bis(4-amino-3-metil-ciclohexano) (disponible comercialmente como Laromin® C 260). La nomenclatura precedente designa como la posición "1" al átomo de carbono de ciclohexano unido al grupo metileno.

Normalmente, los compuestos de metileno-bis(ciclohexilamina) existen en dos o más formas diastereoisómeras. En tales casos, se puede usar cualquiera de las formas diastereoisómeras, o las mezclas de dos o más cualquiera de las formas diastereoisómeras.

5 Además, se puede usar las mezclas de dos de los compuestos de metileno-bis(ciclohexilamina) como se acaban de describir.

El compuesto de metileno-bis(ciclohexilamina) puede contener pequeñas cantidades (típicamente menos que 3% en peso) de impurezas, que principalmente tienden a ser otros compuestos de amina o diamina. Los compuestos de metileno-bis(ciclohexilamina) que contienen tales pequeños niveles de estas impurezas son adecuados como iniciadores en la presente invención.

10 Al compuesto iniciador se le hace reaccionar con al menos un óxido de alquileo C_2-C_4 para producir el poliol iniciado con amina. El óxido de alquileo puede ser óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2 ó 2,3-butileno, óxido de tetrametileno o una combinación de dos o más de los mismos. Si se usa dos o más óxidos de alquileo, estos se pueden añadir al compuesto iniciador simultáneamente (para formar un copolímero aleatorio) o secuencialmente (para formar un copolímero de bloque). Generalmente, el óxido de butileno y el óxido de tetrametileno son menos preferidos. El óxido de etileno, el óxido de propileno y sus mezclas son más preferidos. 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 de 10 a 90 por ciento en peso de óxido de etileno, preferiblemente de 30 a 70 por ciento en peso de óxido de etileno o de 40 a 60 por ciento en peso de óxido de etileno.

20 Se añade al iniciador suficiente(s) óxido(s) de alquileo para producir un poliol que tiene una funcionalidad hidroxílica media mayor que 3,0, hasta como mucho 4,0, de grupos hidroxilo/molécula. Una funcionalidad hidroxílica media preferida para el poliol es de 3,3 a 4,0, y una funcionalidad hidroxílica media más preferida es de 3,7 a 4,0. Un poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) que es útil para preparar una espuma rígida de poliuretano, convenientemente, tiene un peso equivalente hidroxílico de 75 a 560. Un peso equivalente hidroxílico preferido para la producción de una espuma rígida es de 90 a 175, y un peso equivalente hidroxílico más preferido para la producción de una espuma rígida es de 100 a 130.

30 Convenientemente, la reacción de alcoxilación se realiza mediante formar una mezcla del(de los) óxido(s) de alquileo y el compuesto iniciador, y someter la mezcla a unas condiciones de temperatura elevada y presión superatmosférica. Las temperaturas de polimerización pueden ser, por ejemplo, de 110 a 170°C, y las presiones pueden ser, por ejemplo, de 200 a 1.000 kPa (2 a 10 bar). Se puede usar un catalizador, particularmente si se tiene que añadir más de un mol de óxido(s) de alquileo por equivalente de hidrógeno de amina en el compuesto iniciador. Los catalizadores de alcoxilación adecuados incluyen bases fuertes, tales como los hidróxidos de un metal alcalino (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, por ejemplo), así como los llamados catalizadores de cianuro de metal doble (de los que los complejos de hexacianocobalto de cinc son los más notables). La reacción se puede realizar en dos o más etapas, en las que no se usa un catalizador en la primera etapa, y se añaden al iniciador de 0,5 a 1,0 moles de óxido de alquileo por equivalente de hidrógenos de amina, seguida por una o más etapas posteriores en las que se añade un óxido de alquileo adicional en presencia de un catalizador como se describió. Después de que se completa la reacción, el catalizador se puede desactivar o retirar. Los catalizadores de hidróxido de un metal alcalino se pueden retirar, dejar en el producto o neutralizar con un ácido, y dejar el residuo en el producto. El residuo de los catalizadores de cianuro de metal doble se puede dejar en el producto, pero en lugar de eso se puede retirar si se desea.

45 El poliol iniciado con amina preferido es un producto de la reacción de metileno-bis(4-aminociclohexano), metileno-bis(2-aminociclohexano), 2,4'-diamino-metileno-bis(ciclohexano), metileno-bis(4-amino-2-metil-ciclohexano), metileno-bis(2-amino-4-metil-ciclohexano) o metileno-bis(4-amino-3-metil-ciclohexano) (o una mezcla de dos o más de esos isómeros) con una mezcla de 30 a 70 por ciento en moles de óxido de etileno y 70 a 30 por ciento en moles de óxido de propileno, que tiene una funcionalidad hidroxílica de 3,3 a 4,0, especialmente 3,7 a 4,0, y un peso equivalente hidroxílico de 90 a 175, especialmente de 100 a 130.

50 El poliol iniciado con amina es útil para preparar una espuma rígida de poliuretano, particularmente cuando su peso equivalente hidroxílico es de 75 a 560. La espuma rígida de poliuretano se prepara a partir de una composición formadora de poliuretano que contiene al menos (1) el poliol iniciado con amina, opcionalmente en combinación con uno o más polioles diferentes, (2) al menos un poliisocianato orgánico, y (3) al menos un agente de soplado físico como se describe con más detalle más adelante.

55 Convenientemente, el poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) constituye al menos 5 por ciento en peso de todos los polioles presentes en la composición formadora de poliuretano. Por debajo de este nivel, los beneficios por usar el poliol son escasos. El poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) puede ser el único poliol de la composición formadora de poliuretano. Sin embargo, se espera que en la mayoría de los casos se use en una mezcla que contiene al menos otro poliol, y que el poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) constituya de aproximadamente 5 a aproximadamente 75% del peso combinado de todos los polioles. Por ejemplo, el poliol

iniciado con metilenbis(ciclohexilamina) puede constituir de 10 a aproximadamente 60% del peso combinado de todos los polioles, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50% del peso combinado de todos los polioles.

5 Cuando se usa una mezcla de polioles, preferiblemente la mezcla de polioles tiene una media de 3,5 a 7 grupos hidroxilo/molécula y un peso equivalente hidroxílico medio de 90 a 175. Cualquier poliol individual de la mezcla puede tener una funcionalidad y/o un peso equivalente fuera de esos intervalos si la mezcla cumple con estos parámetros. El agua no se considera en la determinación de la funcionalidad o el peso equivalente de la mezcla de polioles.

10 Una funcionalidad hidroxílica media más preferida para la mezcla de polioles es de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo/molécula. Una funcionalidad hidroxílica media incluso más preferida para una mezcla de polioles es de 3,8 a 5 grupos hidroxilo/molécula. El peso equivalente hidroxílico medio más preferido para una mezcla de polioles es de 110 a 130.

15 Los polioles adecuados que se pueden usar conjuntamente con el poliol iniciado con metilenbis(ciclohexilamina) incluyen los polioles de poliéter, que convenientemente se fabrican mediante polimerizar un óxido de alquileo sobre un compuesto iniciador (o una mezcla de compuestos iniciadores) que tiene múltiples átomos de hidrógeno activos. El(los) compuesto(s) iniciador(es) puede(n) incluir alquilenglicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, éteres de glicol (tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol), glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sucrosa, glucosa, fructosa u otros azúcares, y similares. Una parte del compuesto iniciador puede ser alguna que contenga grupos amino primarios y/o secundarios, tales como la etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluendiamina (todos los isómeros). Los polioles iniciados con amina de estos tipos tienden a ser algo autocatalíticos. Los óxidos de alquileo usados para fabricar el(los) poliol(es) adicional(es) son como se describió antes con respecto al poliol iniciado con metilenbis(ciclohexilamina). El óxido de alquileo escogido es el óxido de propileno, o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

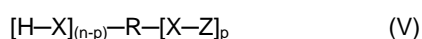
25 Como polioles adicionales también se pueden usar los polioles de poliéster, pero generalmente son menos preferidos y tienden a tener unas funcionalidades más bajas. Los polioles de poliéster incluyen los productos de la reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos o sus anhídridos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos, y pueden estar sustituidos, tal como con átomos de halógenos. Los ácidos policarboxílicos pueden ser insaturados. Los ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen el ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico y ácido fumárico. Los polioles usados en la fabricación de los polioles de poliéster incluyen el 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, dibutilenglicol.

40 En algunas realizaciones de la invención, el poliol iniciado con metilenbis(ciclohexilamina) usado está presente en la mezcla de polioles que contiene al menos un poliol basado en una fuente renovable que tiene de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente hidroxílico de 75 a 1000. En esas realizaciones, el poliol basado en una fuente renovable constituye al menos 1% en peso de la mezcla de polioles, y preferiblemente constituye de 1 a 15 por ciento en peso de la misma.

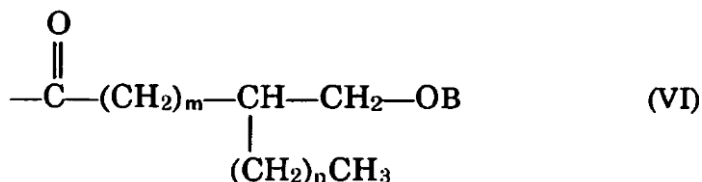
45 Un "poliol basado en una fuente renovable", para los propósitos de esta invención, es un poliol que es, o se produce a partir de una fuente biológica renovable, tal como una grasa animal, una grasa vegetal, un material lignocelulósico o un carbohidrato tal como el almidón. Al menos 50% de la masa del poliol basado en una fuente renovable debe proceder de la fuente biológica renovable. Son útiles varios tipos de polioles basados en una fuente renovable, que incluyen los descritos en Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, editorial Rapra 2005. Estos incluyen:

1. Aceite de ricino.

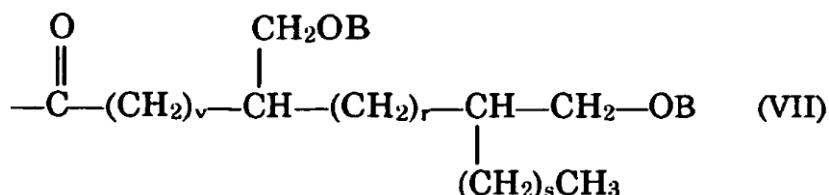
50 2. Un poliol que contiene un grupo hidroximetilo como se describe en las patentes WO 2004/096882 y WO 2004/096883. Tales polioles se preparan haciendo reaccionar un ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo que tiene de 12-26 átomos de carbono, o un éster de tal ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo, con un compuesto iniciador de poliol o poliamina que tiene una media de al menos 2 grupos hidroxilo, amino primario y/o amino secundario, de tal modo que el poliol de poliéster que contiene hidroximetilo contiene una media de al menos 1,3 unidades repetidas derivadas del ácido graso, o el éster, que contiene un grupo hidroximetilo por número total de grupos hidroxilo, amino primario y amino secundario en el compuesto iniciador, y el poliol de poliéster que contiene hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400 hasta 15000. Tales polioles preferidos tienen la siguiente estructura media:



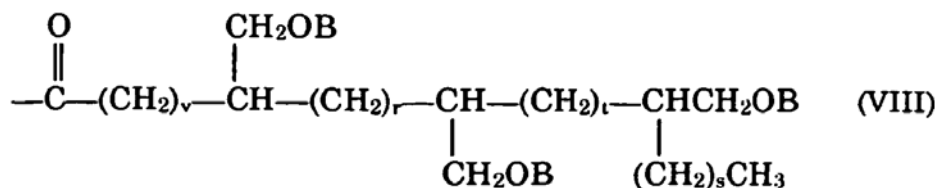
- 5 en la que R es el residuo de un compuesto iniciador que tiene n grupos hidroxilo y/o amino primario o amino secundario, donde n es al menos dos; cada X es independientemente —O—, —NH— o —NR'—, en que R' es un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo inertemente sustituido, p es un número de 1 a n que representa el número medio 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, con tal que el número medio de grupos A por molécula sea $\geq 1,3$ veces n, y cada A se selecciona independientemente del grupo consistente en A1, A2, A3, A4 y A5, con tal que al menos alguno de los grupos A sea A1, A2 o A3, en que A1 es:



- 10 en la que B es H o un enlace covalente con 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 la que B es como antes, v es un número mayor que 3, r y s son unos números mayores o iguales a cero, siendo v+r+s de 10 a 18, A3 es:



- 15 en la que B, v, r y s son como se definió antes, 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:



donde w es de 10 a 24, y A5 es:

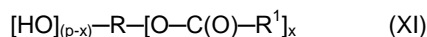


- 20 donde R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que está sustituido con al menos un grupo éter cíclico y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo u otros grupos éter.

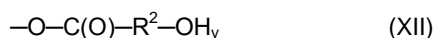
3. Un poliol que contiene un grupo amida como se describe en la patente WO 2007/019063. Entre estos están los compuestos de amida que tienen grupos hidroximetilo, que convenientemente se describen como una amida de

- 25 (1) un compuesto de amina primaria o secundaria que contiene al menos un grupo hidroxilo con (2) un ácido graso que contiene al menos un grupo hidroximetilo. Este tipo de amida tiene al menos un grupo orgánico sustituido con hidroxilo unido al nitrógeno de la amida. Un grupo hidrocarburo C₇₋₂₃ se une al carbono carbonilo del grupo amida. El grupo hidrocarburo C₇₋₂₃ está el mismo sustituido con al menos un grupo hidroximetilo. Otros polioles que contienen grupos amida se describen convenientemente como una amida de un ácido graso (o éster) y una amina primaria o secundaria que contiene hidroxilo, en las que el grupo ácido graso se ha modificado para introducir uno o más grupos (N-hidroalquil)-aminoalquilo.
- 30

4. Un éster de ácido graso sustituido con un éster hidroxílico como se describe en la patente WO 2007/019051. Los materiales contienen al menos dos tipos diferentes de grupos éster. Un tipo de grupo éster corresponde al producto de la reacción del grupo ácido carboxílico de un ácido graso con un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo. El tipo segundo de grupo éster está colgando de la cadena del ácido graso, estando unido a la cadena del ácido graso a través del átomo —O— del grupo éster. El grupo éster que cuelga se forma convenientemente mediante la epoxidación del ácido graso (en el sitio de la insaturación carbono-carbono de la cadena del ácido graso), y después mediante la reacción con un hidroxíácido o un precursor de hidroxíácido. El grupo éster que cuelga incluye al menos un grupo hidroxilo libre. Estos materiales se pueden representar mediante la estructura:



en la que R representa el residuo, después de la retirada de los grupos hidroxilo, de un compuesto que tiene p grupos hidroxilo, R¹ representa la parte hidrocarbonada de un ácido graso, y x es un número de 1 a p. p es 2 o más, como se comentó antes. Cada enlace —R—O—C(O)— representa un grupo éster del tipo primero comentado anteriormente. Al menos una parte de las cadenas R¹ están sustituidas con al menos un grupo éster que contiene hidroxilo, que se puede representar como:



en la que R² es un grupo hidrocarbilo que puede estar inertemente sustituido, e y es 1 o más, preferiblemente 1 ó 2. El enlace mostrado a la izquierda de la estructura se une a un átomo de carbono de la cadena del ácido graso. En este contexto, los sustituyentes inertes son los que no interfieren con la formación del material o con su uso en la fabricación de poliuretano.

5. Un aceite de soja "soplado" como se describe en las solicitudes de patente publicadas de EE.UU. 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488.

6. Un aceite vegetal o una grasa animal oligomerizados como se describe en la patente WO 06/116456. El aceite o la grasa se oligomeriza mediante epoxidar algunos o todos los dobles enlaces carbono-carbono de la materia prima, y luego realizar una reacción de apertura del anillo bajo unas condiciones que fomentan la oligomerización. A menudo algunos grupos epoxídicos residuales permanecen en estos materiales. Un material de este tipo que tiene una funcionalidad hidroxílica de aproximadamente 4,4 y un peso molecular de aproximadamente 1100 está disponible en Cargill Inc. bajo el nombre comercial BiOH.

7. Materiales de celulosa-lignina que contienen hidroxilo.

8. Almidones modificados que contienen hidroxilo.

En una realización preferida, el poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina) se usa mezclado con al menos otro poliol de poliéter que tiene una funcionalidad media de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente hidroxílico de 100 a 175. El otro poliol de poliéter puede ser, por ejemplo, un poliéter iniciado con sorbitol o sucrosa/glicerina. En este caso, el poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina) puede constituir de 10 a 70% del peso de la mezcla. Los ejemplos de poliéteres iniciados con sorbitol o sucrosa/glicerina adecuados que se pueden usar incluyen los polioles Voranol® 360, Voranol® RN411, Voranol® RN490, Voranol® 370, Voranol® 446, Voranol® 520, Voranol® 550 y Voranol® 482, todos ellos disponibles en Dow Chemical.

En otra realización preferida, el poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina) se usa en una mezcla de polioles que también contiene al menos otro poliol de poliéter que tiene una funcionalidad media de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente hidroxílico de 100 a 175 y que no está iniciado con amina, y al menos otro poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad media de 2,0 a 4,0 (preferiblemente, 3,0 a 4,0) y un peso equivalente hidroxílico de 100 a 225. El otro poliol iniciado con amina se puede iniciar, por ejemplo, con amoniaco, etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluendiamina (todos los isómeros) y similares. En este caso se prefieren los polioles iniciados con etilendiamina y toluendiamina. La mezcla de polioles puede contener de 5 a 50% en peso del poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina), de 20 a 70% en peso del poliol no iniciado con amina y de 2 a 20% en peso del otro poliol iniciado con amina. La mezcla de polioles puede contener hasta 15% en peso de todavía otro poliol, que no sea iniciado con amina y que tenga una funcionalidad hidroxílica de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente hidroxílico de 90 a 500, preferiblemente de 200 a 500. Los ejemplos específicos de mezclas de polioles como se acaban de describir incluyen la mezcla de 5 a 50% en peso del poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina), de 20 a 70% en peso de un poliol de poliéter iniciado con sorbitol o sucrosa/glicerina que tiene una funcionalidad media de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente hidroxílico de 100 a 175, de 2 a 20% en peso de un poliol iniciado con etilendiamina que tiene un peso equivalente de 100 a 225, y de 0 a 15% en peso de un poliol no iniciado con amina que tiene una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente hidroxílico de 200 a 500.

Las mezclas de polioles según se describen se pueden preparar mediante fabricar individualmente los polioles constituyentes, y luego mezclarlos entre sí. Alternativamente, las mezclas de polioles se pueden preparar mediante

formar una mezcla de los compuestos iniciadores respectivos, y luego alcoxilar la mezcla de iniciadores para formar directamente la mezcla de poliols. También se pueden usar combinaciones de estos planteamientos.

La composición formadora de poliuretano contiene al menos un poliisocianato orgánico. El poliisocianato orgánico, o sus mezclas, ventajosamente contiene una media de al menos 2,5 grupos isocianato por molécula. Una funcionalidad isocianato preferida es de 2,5 a 3,6, o de 2,6 a 3,3 grupos isocianato/molécula. El poliisocianato, o sus mezclas, ventajosamente tiene un peso equivalente de isocianato de 130 a 200. Este es preferiblemente de 130 a 185, y más preferiblemente de 130 a 170. Estos valores de la funcionalidad y del peso equivalente no se necesitan aplicar con respecto a cualquier poliisocianato de la mezcla por separado, con tal que la mezcla en su totalidad cumpla con estos valores.

Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Generalmente se prefieren los poliisocianatos aromáticos. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, por ejemplo, los de m-fenilendiisocianato, 2,4 y/o 2,6-toluen-diisocianato (TDI), los diversos isómeros del difenilmetanodiisocianato (MDI), hexametilen-1,6-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotoluen-diisocianato, MDI hidrogenado (H₁₂ MDI), naftilen-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetilfenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4"-trifenilmetano-diisocianato, polifenil-isocianatos de polimetileno, polifenol-poliisocianatos de polimetileno hidrogenados, toluen-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Los poliisocianatos preferidos son los llamados productos polímeros de MDI, que son una mezcla de poliisocianatos de polimetileno polifenileno en MDI monómero. Especialmente, los productos polímeros de MDI adecuados tienen un contenido de MDI libre de 5 a 50% en peso, más preferiblemente 10 a 40% en peso. Tales productos polímeros de MDI están disponibles en The Dow Chemical Company bajo los nombres comerciales PAPI® y Voranate®.

Un poliisocianato especialmente preferido es un producto polímero de MDI que tiene una funcionalidad isocianato media de 2,6 a 3,3 grupos isocianato/molécula y un peso equivalente de isocianato de 130 a 170. Los productos adecuados disponibles comercialmente de ese tipo incluyen el PAPI™ 27, Voranate™ M229, Voranate™ M220, Voranate™ 290, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, todos ellos de Dow Chemical.

También se pueden usar los prepolímeros y cuasi prepolímeros (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato sin reaccionar) terminados en isocianato. Estos se preparan haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato orgánico con un polioliol, tal como los poliols descritos anteriormente. Los métodos adecuados para preparar estos prepolímeros son muy conocidos. Preferiblemente, un prepolímero o cuasi prepolímero tal tiene una funcionalidad isocianato de 2,5 a 3,6 y un peso equivalente de isocianato de 130 a 200.

El poliisocianato se usa en una cantidad suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 80 a 600. 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 isocianato reactivos en la composición formadora de poliuretano (que incluye los isocianatos reactivos contenidos por los agentes de soplado, tales como el agua) y multiplicado por 100. Para los propósitos de cálculo del índice de isocianato, se considera que el agua tiene dos grupos isocianato reactivos por molécula. Un índice de isocianato preferido es de 90 a 400, y un índice de isocianato más preferido es de 100 a 150.

El agente de soplado usado en la composición formadora de poliuretano incluye al menos un agente de soplado físico que es un hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, un éter de dialquilo o un éter de dialquilo sustituido con flúor, o una mezcla de dos o más de los mismos. Los agentes de soplado de estos tipos incluyen el propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobutano, isobuteno, ciclopentano, éter de dimetilo, 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 de soplado de hidrocarburo y de hidrofluorocarbono. Generalmente se prefiere incluir adicionalmente en la formulación agua, además del agente de soplado físico.

Preferiblemente, el(los) agente(s) de soplado se usa(n) en una cantidad suficiente de tal modo que la formulación se cure para formar una espuma que tiene una densidad moldeada de 16 a 160 kg/m³, preferiblemente de 16 a 64 kg/m³, y especialmente de 20 a 48 kg/m³. Para conseguir estas densidades, el agente de soplado de hidrocarburo o hidrofluorocarbono convenientemente se usa en una cantidad que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 35, partes en peso por 100 partes en peso del(de los) polioliol(es). El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como gas expansible. Convenientemente, el agua se usa 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(de los) polioliol(es).

Típicamente, la composición formadora de poliuretano incluye al menos un catalizador para la reacción del(de los) polioliol(es) y/o el agua con el poliisocianato. Los catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los descritos en la patente de EE.UU. N° 4.390.645 y en la patente WO 02/079340. Los catalizadores representativos incluyen los compuestos de amina terciaria y fosfina, los quelatos de varios metales, las sales ácidas metálicas de ácidos fuertes; bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de varios 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.

5 Generalmente, se prefieren los catalizadores de amina terciaria. Entre los catalizadores de amina terciaria están la dimetil-bencilamina (tal como Desmorapid® DB de Rhine Chemie), 1,8-diaza-(5,4,0)undecano-7 (tal como Polycat® SA-1 de Air Products), pentametildietiltri-aminina (tal como Polycat® 5 de Air Products), dimetilciclohexilamina (tal como Polycat® 8 de Air Products), trietilendiamina (tal como Dabco® 33LV de Air Products), dimetil-etilamina, n-etil-morfolina, compuestos de N-alquil-dimetilamina 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. Otros catalizadores de amina terciaria que son útiles incluyen los vendidos por Air Products bajo los nombres comerciales Dabco® NE1060, 10 Dabco® NE1070, Dabco® NE500, Dabco® TMR-2, Dabco® TMR 30, Polycat® 11, Polycat® 15, Polycat® 33, Polycat® 41 y Dabco® MD45, y los vendidos por Huntsman bajo los nombres comerciales ZR 50 y ZR 70. Además, como materiales catalíticos se pueden usar aquí algunos polioles iniciados con amina, que incluyen los descritos en la patente WO 01/58976 A. Se pueden usar las mezclas de dos o más de los precedentes.

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

Preferiblemente, la composición formadora de poliuretano también contiene al menos un tensioactivo, que ayuda a estabilizar las celdas de la composición conforme el gas se desprende para formar burbujas y expandir la espuma. Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen las sales de metal alcalino y amina de ácidos grasos, tales como 20 el oleato de sodio, estearato de sodio, ricinolatos de sodio, oleato de dietanolamina, estearato de dietanolamina, ricinolato de dietanolamina; sales de metal alcalino y amina de ácidos sulfónicos tales como el ácido dodecylbencenosulfónico y el ácido dinaftilmetanodisulfónico; ácido ricinoleico; polímeros o copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos; alquilfenoles oxietilados (tales como Tergitol NP9 y Triton X100, de The Dow Chemical Company); alcoholes grasos oxietilados tal como Tergitol 15-S-9, de The Dow Chemical Company; 25 aceites de parafina; aceite de ricino; ésteres del ácido ricinoleico; aceite rojo de Turquía, aceite de cacahuete; parafinas; alcoholes grasos; polisiloxanos de dimetilo y oligómeros de acrilatos con grupos secundarios de polioxialquileno y fluoroalcano. Generalmente, estos tensioactivos se usan en una cantidad de 0,01 a 6 partes en peso basadas en 100 partes en peso del poliol.

30 Generalmente, los tipos preferidos son los tensioactivos de organosilicona. Una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona está disponible comercialmente, que incluye los vendidos por Goldschmidt bajo el nombre Tegostab® (tales como los tensioactivos Tegostab B-8462, B8427, B8433 y B-8404), los vendidos por OSi Specialties bajo el nombre Niox® (tales como los tensioactivos Niox® L6900 y L6988) así como varios productos tensioactivos disponibles comercialmente en Air Products and Chemicals, tales como los tensioactivos DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 y DC-5098.

35 Además de los ingredientes precedentes, la composición formadora de poliuretano puede incluir varios componentes auxiliares, tales como materiales de carga, colorantes, enmascaradores de olor, retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizadores ultravioleta, agentes antiestáticos, modificadores de la viscosidad y similares.

Los ejemplos de retardantes de llama adecuados incluyen los compuestos de fósforo, los compuestos que contienen halógenos y la melamina.

40 Los ejemplos de materiales de carga y pigmentos incluyen el carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, tintes azo/diazo, ftalocianinas, dioxacinas, espuma rígida de poliuretano reciclada y negro de carbón.

Los ejemplos de estabilizadores ultravioleta incluyen los hidroxibenzotriazoles, dibutil-tiocarbamato de cinc, 2,6-ditercbutil-catecol, hidroxibenzofenonas, aminas secundarias y fosfitos.

45 Excepto para los materiales de carga, los aditivos precedentes generalmente se usan en pequeñas cantidades. Cada uno puede constituir de 0,01 a 3 por ciento del peso total de la formulación de poliuretano. Los materiales de carga se pueden usar en cantidades tan altas como 50% del peso total de la formulación de poliuretano.

50 La composición formadora de poliuretano se prepara reuniendo los diversos componentes bajo unas condiciones tales que el(los) poliol(es) y el(los) isocianato(s) reaccionan, el agente de soplado genera un gas, y la composición se expande y se cura. Todos los componentes (o cualquiera de sus sub-combinaciones), excepto el poliisocianato, se pueden combinar previamente en una composición de poliol formulada si se desea, que luego se mezcla con el poliisocianato cuando se va a preparar la espuma. Los componentes se pueden precalentar si se desea, pero normalmente esto no es necesario, y para realizar la reacción los componentes se pueden reunir a una temperatura aproximada a la de ambiente (~22°C). Normalmente, no es necesario aplicar calor a la composición para impulsar el 55 curado, pero también se puede hacer esto si se desea.

La invención es particularmente útil en las llamadas aplicaciones de "colada in situ", en las que la composición formadora de poliuretano se suministra en una cavidad y se espuma dentro de la cavidad para rellenarla y

proporcionar al conjunto atributos estructurales y/o de aislamiento térmico. La nomenclatura "colada in situ" se refiere al hecho de que la espuma se crea en la ubicación donde se necesita, en lugar de crearse en una etapa y más tarde acoplarse en su sitio en una etapa de fabricación aparte. Comúnmente, los procedimientos de colada in situ se usan para fabricar productos en forma de aparatos tales como frigoríficos, congeladores, y neveras, y productos similares que tengan paredes que contienen espuma para aislamiento térmico. La presencia de un polioliol iniciado con amina en la composición formadora de poliuretano tiende a proporcionar a la formulación una fluidez buena y unos tiempos de desmoldeo cortos, mientras que al mismo tiempo produce una espuma de bajo factor k.

Las paredes de aparatos tales como los frigoríficos, congeladores y neveras, se aíslan lo más convenientemente según la invención mediante primero acoplar entre sí una envolvente exterior y un revestimiento interior, de tal modo que se forma una cavidad entre la envolvente y el revestimiento. La cavidad define el espacio a aislar, así como las dimensiones y la forma de la espuma que se produce. Típicamente, antes de la introducción de la formulación de espuma, la envolvente y el revestimiento se unen entre sí de alguna forma, tal como mediante soldadura, unión por fusión o por medio del uso de algún adhesivo (o alguna combinación de estos). En la mayoría de los casos, la envolvente y el revestimiento se pueden soportar o mantener en las posiciones relativamente correctas usando un posicionador u otro aparato. A la cavidad se la proporciona una o más entradas, por medio de las cuales se puede introducir la formulación de espuma. Normalmente, se proporciona una o más salidas para permitir que el aire de la cavidad escape conforme la cavidad se rellena con la formulación de espuma y la formulación de espuma se expande.

Los materiales de construcción de la envolvente y el revestimiento no son particularmente críticos, con tal que puedan soportar las condiciones de las reacciones de curado y expansión de la formulación de espuma. En la mayoría de los casos, los materiales de construcción se seleccionan en relación con los atributos de rendimiento específicos que se desean en el producto final. Para la envolvente comúnmente se usan metales, tales como el acero, particularmente en aparatos grandes tales como congeladores o frigoríficos. Los materiales plásticos, tales como los policarbonatos, polipropileno, polietileno, resinas de estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o poliestireno de alto impacto, se usan más a menudo en aparatos pequeños (tales como las neveras) o en aquellos en los que es importante un peso bajo. El revestimiento puede ser de metal, pero más típicamente es de un material plástico como se acaba de describir.

Luego, se introduce en la cavidad la formulación de espuma. Los diversos componentes de la formulación de espuma se mezclan entre sí y la mezcla se introduce rápidamente en la cavidad, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es normal mezclar previamente el(los) polioliol(es) junto con el agua y el agente de soplado (y a menudo también el catalizador y/o el tensioactivo) para producir un polioliol formulado. El polioliol formulado se puede almacenar hasta el momento de preparar la espuma, en ese momento se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Normalmente no se requiere calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, normalmente tampoco se requiere calentar la formulación dentro de la cavidad para impulsar el curado, aunque si se desea se puede emplear cualquiera o ambas de estas etapas. En algunos casos la envolvente y el revestimiento pueden actuar como disipadores de calor, y extraer calor de la formulación de espuma reaccionante. Si es necesario, la envolvente y/o el revestimiento se pueden calentar algo (tal como hasta 50°C, y más típicamente 35-40°C) para reducir este efecto de disipación del calor, o impulsar el curado.

Una cantidad suficiente de la formulación de espuma se introduce de tal modo que, después de que se ha expandido, la espuma resultante rellena las partes de la cavidad donde se desea la espuma. Lo más típicamente, esencialmente toda la cavidad se rellena con espuma. Generalmente se prefiere "sobrellenar" la cavidad ligeramente, introduciendo más formulación de espuma que la que mínimamente se necesitaría para rellenar la cavidad, aumentando ligeramente de ese modo la densidad de la espuma. El sobrellenado proporciona ventajas tales como una mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el periodo que sigue al desmoldeo. Generalmente, la cavidad se sobrellena de 4 a 20% en peso. Preferiblemente, la densidad de la espuma final para la mayoría de aplicaciones de aparatos está en el intervalo de 28 a 40 kg/m³.

Después de que la formulación de espuma se ha expandido y curado lo suficiente para ser dimensionalmente estable, el conjunto resultante se puede "desmoldear" retirándolo del posicionador o de otro soporte que se use para mantener la envolvente y el revestimiento en sus posiciones relativas correctas. Para la industria de aparatos son importantes unos tiempos de desmoldeo cortos, ya que los tiempos de desmoldeo más cortos permiten que se fabriquen más partes por unidad de tiempo en una pieza dada del equipo de fabricación.

Los tiempos de desmoldeo se pueden evaluar de la siguiente manera: Un molde Brett "jumbo" de 28 litros revestido con un agente de liberación se acondiciona a una temperatura de 45°C. Se inyectan en el molde 896 ± 4 g de una formulación de espuma con el fin de obtener una espuma de 32 kg/m³ de densidad. Después de un periodo de 6 minutos, la espuma se retira del molde y se mide el espesor de la espuma. Después de 24 horas adicionales, 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 después del desmoldeo de la espuma, que a su vez es una indicación de si la espuma se ha curado adecuadamente. En este ensayo una expansión después del desmoldeo de no más de 4 mm generalmente indica que la espuma se ha curado adecuadamente. Si es necesario, el ensayo se puede repetir usando diferentes tiempos de curado para determinar, para una formulación específica, el tiempo de desmoldeo que

es necesario para obtener un curado adecuado. Con esta invención, se obtiene a menudo un tiempo de desmoldeo de no más de 6 minutos.

Como se mencionó, la fluidez es otro atributo importante de la formulación de espuma. Para los propósitos de esta invención, la fluidez se evalúa usando un molde "Brett" rectangular, que tiene unas dimensiones de 200 x 20 x 5 cm (~6'6" x 8" x 2"). Se forma la composición formadora de poliuretano e, inmediatamente, se inyecta en el molde Brett, que está orientado verticalmente (es decir, 200 cm en la dirección orientada verticalmente) y se precalienta a $45 \pm 5^\circ\text{C}$. Se permite que la composición se expanda contra su propio peso y se cure en el interior del molde. La cantidad de composición formadora de poliuretano se selecciona de tal modo que la espuma resultante rellene exactamente el molde. Luego se mide la densidad de la espuma resultante y se compara con la densidad de una espuma de expansión libre fabricada a partir de la misma formulación (inyectando la formulación en una bolsa de plástico o en una caja de catón abierta donde se puede expandir libremente, vertical y horizontalmente, contra la presión atmosférica). La relación entre la densidad de la espuma del molde Brett y de la espuma de expansión libre se considera que representa el "índice de fluidez" de la formulación. Con esta invención, los valores del índice de fluidez están típicamente por debajo de 1,8, y preferiblemente son de 1,2 a 1,5.

Ventajosamente, la espuma de poliuretano presenta un bajo factor k. El factor k de una espuma depende de varias variables, de las cuales la densidad es una de las importantes. Para muchas aplicaciones, una espuma rígida de poliuretano que tiene una densidad de 28,8 a 40 kg/m^3 (1,8 a 2,5 pounds/cubic foot) presenta una buena combinación de propiedades físicas, estabilidad dimensional y coste. La espuma según la presente invención, que tiene una densidad dentro de ese intervalo, presenta preferiblemente un factor k a 10°C no mayor que 22, preferiblemente no mayor que 20, y más preferiblemente no mayor que 19,5 $\text{mW/m}^2\text{K}$. Una espuma de una densidad más alta puede presentar un factor k algo más alto.

Además de las espumas para aparatos y aislamiento térmico descritas antes, la invención es también útil para producir espumas para amortiguar el ruido en vehículos, una o más capas de un tablero laminado, aislamiento para tuberías y otros productos de espuma. La invención es de especial interés cuando se quiere un curado rápido, y/o se quieren unas buenas propiedades de aislamiento térmico en la espuma.

Si se desea, el procedimiento de la invención se puede llevar a la práctica conjuntamente con los métodos de inyección asistida por vacío (VAI, siglas del inglés "vacuum assisted injection") descritos, por ejemplo, en la patente WO 07/058793, en los que la mezcla de reacción se inyecta en la cavidad de un molde cerrado que está a una presión reducida. En el procedimiento VAI, la presión de moldeo se reduce a 30 a 95 kPa (300-950 mbar), preferiblemente de 40 a 90 kPa (400-900 mbar), e incluso más preferiblemente de 50 a 85 kPa (500-850 mbar), antes o inmediatamente después de que se cargue en el molde la composición formadora de espuma. Por otra parte, el factor de empaquetamiento (relación de la densidad de la espuma moldeada dividida por su densidad de expansión libre) debe ser de 1,03 a 1,9.

En los procedimientos VAI, a menudo es beneficioso una viscosidad más alta en la formulación, ya que la viscosidad más alta ayuda a evitar que las celdas se rompan y se aplasten hasta que la formulación de espuma se ha curado. Por lo tanto, se prefiere un polioli iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) según la invención que tiene una viscosidad de al menos 10.000 cP a 50°C . El polioli iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) más preferiblemente tiene una viscosidad de al menos 25.000 cP, o al menos 40.000 cP a 50°C .

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso, salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Se añadieron 28 moles de metileno-bis(ciclohexilamina) a un recipiente de reacción bajo atmósfera de nitrógeno. El recipiente y su contenido se calentaron a 125°C , y se alimentaron en él 85 moles de óxido de propileno. Se dejó digerir la mezcla de reacción a 125°C durante 4 horas, momento en el que se añadieron 82 g de una solución de hidróxido de potasio al 45% en peso. Luego se retiró el agua bajo vacío y se alimentaron al reactor 72 moles de óxido de propileno. Se dejó de nuevo digerir la mezcla de reacción durante 4 horas a 125°C , tiempo después del cual se añadió una solución de ácido acético. El polioli producto tenía un número de hidroxilo de 415 mg de KOH/g y una viscosidad de 73.000 cP a 50°C .

Ejemplo 2

A partir de los componentes descritos en la Tabla 1 se produjo una espuma rígida de poliuretano. El tratamiento de la espuma se realizó usando una máquina de alta presión Hi Tech CS-50 operada a un caudal de 175-225 g/s. La formulación de espuma se inyectó en una bolsa (para medir la densidad de expansión libre) y en un molde Brett vertical que se precalentó a 45°C . La temperatura de los componentes antes de la mezcladura era $\sim 21^\circ\text{C}$.

Tabla 1

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado con sorbitol ¹	57,0
Poliol del ejemplo 1	15,6
Poliol iniciado con etilendiamina ²	11,0
Diol de poli(óxido de propileno) ³	10,0
Agua	2,4
Tensioactivo de silicona	2,0
Catalizadores de amina	2,0
Ciclopentano	14,0
Polímero de MDI ⁴ (índice)	155 (índice 115)
¹ Un poli(óxido de propileno) funcional 6,0 que tiene un número de hidroxilo de 482, disponible comercialmente como el poliol Voranol® RN 482 de Dow Chemical. ² Un poli(óxido de propileno) iniciado con etilendiamina que tiene un número de hidroxilo de 500. ³ Un diol de poli(óxido de propileno) que tiene un peso molecular de aproximadamente 400. ⁴ Polímero de MDI Voranate™ M229, disponible en Dow Chemical.	

La composición tuvo un tiempo de crema de 4 segundos, un tiempo de gel de 33 segundos y un tiempo de tacto libre de 45 segundos. La densidad de expansión libre fue 22,24 kg/m³, y la densidad de relleno mínimo fue 29,72 kg/m³. Por lo tanto, el índice de fluidez fue 1,336. La espuma tuvo una resistencia a la compresión media de 137,7 kPa.

5

En unas muestras de 20 x 2,5 x 2,5 cm (8" x 1" x 1") se midió el factor k usando un dispositivo Laser Comp Fox 200, con una temperatura de placa superior fría de -3°C y una temperatura de placa inferior templada de 23°C, y se encontró que era 19,16 mW/m²·K.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar una espuma rígida de poliuretano que comprende:

a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos

5 1) un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxílica media mayor que 3,0 a 4,0 y un peso equivalente hidroxílico de 75 a 560, siendo el poliol iniciado con amina un producto de la reacción de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄ con un compuesto iniciador de metilénbis(ciclohexilamina), o una mezcla del poliol iniciado con amina con al menos otro poliol, con tal que tal mezcla contenga al menos 5% en peso del poliol iniciado con amina;

10 2) al menos un agente de soplado físico de hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, éter de dialquilo o éter de dialquilo sustituido con flúor; y

3) al menos un poliisocianato; y

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

15 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina) es un producto de la reacción de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄ con metilénbis(4-aminociclohexano), metilénbis(2-aminociclohexano), 2,4'-diamino metilénbis(ciclohexano), metilénbis(4-amino-2-metil-ciclohexano), metilénbis(2-amino-4-metil-ciclohexano), metilénbis(4-amino-3-metil-ciclohexano) o una mezcla de dos o más cualquiera de los mismos.

3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la mezcla reactiva además contiene agua.

20 4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina) tiene una funcionalidad hidroxílica de 3,7 a 4,0 y un peso equivalente hidroxílico de 100 a 130.

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el óxido de alquileo es óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno.

25 6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la mezcla de reacción contiene una mezcla del poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina) y al menos otro poliol.

7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la mezcla de reacción contiene una mezcla del poliol iniciado con metilénbis(ciclohexilamina) y al menos un poliol de poliéter que tiene una funcionalidad hidroxílica de 4,5 a 7 y un peso equivalente hidroxílico de 100 a 175.

30 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la mezcla de reacción además contiene al menos un poliol adicional iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxílica media de 2,0 a 4,0 y un peso equivalente hidroxílico de 100 a 225.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la mezcla de reacción además contiene un poliol no iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxílica de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente hidroxílico de 90 a 500.