(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 405 684**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2010** **E 10709611 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013** **EP 2411436**

(54) Título: **Producción de espumas rígidas de poliuretano y el uso de las mismas**

(30) Prioridad:

24.03.2009 US 162862 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2013

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

KRAMER, HANS

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 405 684 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

Producción de espumas rígidas de poliuretano y el uso de las mismas.

Descripción detallada de la invención

Esta invención se refiere a unos poliésteres que son útiles para fabricar espumas rígidas de poliuretano, al uso de tales poliésteres en la producción de espuma rígida, así como a espumas rígidas fabricadas a partir de esos polioles.

Las espumas rígidas de poliuretano se han usado ampliamente durante varias décadas como espuma 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 poliol, poliamina o aminoalcohol. Los compuestos de poliol, poliamina o aminoalcohol se pueden caracterizar porque tienen unos pesos equivalentes, por grupo de isocianato reactivo, de hasta aproximadamente 300 y una media de más de tres grupos de isocianato reactivo 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.

Originalmente, el agente de soplado escogido fue un clorofluorocarbono (CFC) “duro”, tal como el triclorofluorometano o el diclorodifluorometano. Los CFC se tratan muy fácilmente y producen unas espumas que tienen unas propiedades de aislamiento térmico muy buenas. Sin embargo, Los agentes de soplado de CFC se han eliminado progresivamente debido a cuestiones medioambientales.

Los CFC se han remplazado por otros agentes de soplado, tales como los hidrofluorocarbonos, hidrocarburos de bajo punto de ebullición, hidroclorofluorocarbonos, compuestos étericos, y agua (que reacciona con los isocianatos para generar dióxido de carbono). En la mayor parte, estos agentes de soplado alternativos son unos 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 la temperatura aplicada de un extremo a otro del espesor de la espuma. Las espumas producidas usando agentes de soplado alternativos tienden a tener unos factores k más altos que las producidas usando agentes de soplado de CFC “duro”. Esto ha obligado a los productores de espuma rígida a modificar sus formulaciones de otras formas para compensar la pérdida en los valores de aislamiento térmico resultante del cambio del agente de soplado. Muchas de estas modificaciones se orientan a reducir el tamaño de las celdas de la espuma. Las celdas con dimensiones más pequeñas tienden a proporcionar unas propiedades de aislamiento térmico mejores.

La patente US-5.677.359 describe una formulación de poliuretano rígido que comprende un poliéter iniciado con sucrosa-dipropilenglicol, un poliéter iniciado con toluendiamina y un poliéster aromático. El agente de soplado es el ciclopentano.

La patente EP-1.894.955 trata de unas formulaciones de espuma rígida que comprenden un poliéter iniciado con toluendiamina, un poliéster aromático que tiene una funcionalidad de 2,0 y un agente de soplado de hidrofluorocarbono.

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 acoplando parcialmente una envolvente exterior y un revestimiento interior, y sujetándolos en una posición tal que se forme una cavidad entre ellos. A menudo, esto se hace usando un posicionador u otro aparato. La formulación de espuma se introduce en la cavidad, donde se expande para llenar 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 pueda 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.

Además, las características de curado del sistema afectan a 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 la permite expandirse contra restricciones mínimas. Cuando la formulación debe rellenar un armario frigorífico o 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). En 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 tiene una ventilación limitada o carece de ella, y por ello la atmósfera de la cavidad ejerce una presión adicional sobre la espuma en expansión. Debido a estas restricciones, para llenar la cavidad se necesita una cantidad mayor de formulación de espuma que la que sería previsible solamente a partir de la densidad de expansión libre. La cantidad de formulación de espuma necesaria para llenar mínimamente la cavidad se puede

expresar como la densidad mínima de llenado (el peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación entre la densidad mínima de llenado 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 1,5. En las aplicaciones de aparatos de producción de frío se prefieren los índices de fluidez más bajos, para producir una espuma de menor densidad.

Las modificaciones en 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 convencionales 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 y que proporcione un bajo índice de fluidez y/o un corto tiempo de desmoldeo.

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

A) formar una mezcla reactiva que contiene al menos

1) una mezcla de polioles que contiene:

a) de 7 a menos de 20 por ciento en peso de un poliéster que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2,4 a 4 y un índice de OH de 200 a 500 mg de KOH/g.

b) de 10 a 50 por ciento en peso de un poliol que tiene una funcionalidad hidroxílica nominal de 3 a 6 y un índice de OH de 250 a 600 mg de KOH/g, del tipo:

i) un poliol iniciado con amina aromática;

ii) un poliol iniciado con amina cicloalifática;

iii) una combinación de i) y ii).

c) de 25 a 60 por ciento en peso de un poliol de poliéter que tiene una funcionalidad hidroxílica nominal de 6 a 8 y un índice de OH de 300 a 700 mg de KOH/g.

2) al menos un hidrocarburo, un hidrofluorocarbono, un hidroclorofluorocarbono, un fluorocarbono, un agente de soplado físico de 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.

En una realización adicional, el poliéster comprende al menos 10 por ciento en peso de la composición de poliol.

En otro aspecto, la invención es una espuma rígida fabricada según el procedimiento precedente.

Se ha encontrado que las formulaciones de espuma rígida, que incluyen las mezclas de polioles ya mencionadas, a menudo presentan unas características de curado deseables (que se indican mediante un índice 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).

La invención proporciona una formulación y un procedimiento en los que una espuma rígida de poliuretano muestra una particular utilidad en aplicaciones de aislamiento, y particularmente en aplicaciones de moldeo y llenado de cavidades. Tales aplicaciones incluyen, por ejemplo, tuberías compuestas, aparatos tales como frigoríficos y congeladores, y tanques de almacenamiento de agua caliente.

La espuma rígida de poliuretano se prepara a partir de una composición formadora de poliuretano que contiene al menos (1) una mezcla de polioles que contiene al menos un poliol de poliéster de alta funcionalidad, al menos un poliol iniciado con amina aromática, al menos un poliol de poliéter de alta funcionalidad, (2) al menos un poliisocianato orgánico y (3) al menos un agente de soplado físico como se describe más completamente a continuación.

Generalmente, las mezclas de polioles para uso en la presente invención contienen de 7 a menos de 20% en peso, basado en el peso de la mezcla de polioles, de al menos un poliol de poliéster que tiene una funcionalidad nominal de 2,4 a 4 (una media de 2,4 a 4 grupos hidroxilo por molécula) y un índice de OH de 200 a 500 mg de KOH/g. En otra realización, la mezcla de polioles contiene de 10 a menos de 20% en peso, basado en el peso de la mezcla de polioles. En una realización adicional, el poliol de poliéster tiene una funcionalidad nominal de 2,5 a 2,6 y mayor. En

otra realización, el poliéster tiene una funcionalidad nominal de menos de 3,5, y en una realización adicional de 3 o menos. En todavía otra realización, el poliéster tiene una funcionalidad nominal de 2,6 a 2,8. En una realización, el poliol de poliéster comprende de 12 a 18 por ciento en peso de la mezcla de polioles.

Los poliésteres se producen mediante la reacción de los compuestos de ácido o anhídrido polifuncional con alcoholes polifuncionales. Los compuestos típicos incluyen los ácidos y anhídridos dicarboxílicos, sin embargo, también se puede usar los ácidos o anhídridos con una funcionalidad mayor. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de ácido o anhídrido funcional adecuados para formar los poliésteres incluyen el ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido tereftálico, tereftalato de dimetilo, poli(tereftalato de etileno), ácido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido piromelítico, ácido succínico, ácido azeleico, ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, y anhídrido trimelítico. En una realización adicional, el ácido o anhídrido es el ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido tereftálico, ácido succínico o ácido adípico. También se puede usar una combinación de los ácidos y anhídridos enumerados anteriormente.

Los alcoholes polifuncionales usados en la producción de los poliésteres contienen generalmente una cadena hidrocarbonada que tiene 3 a 12 átomos de carbono. En una realización adicional, los alcoholes tienen una cadena hidrocarbonada de 3 a 9 átomos de carbono. La cadena hidrocarbonada puede ser recta, una cadena ramificada o de hidrocarburo cíclico. Generalmente, los alcoholes usados en la producción de los poliésteres son una combinación de al menos un alcohol que tiene una funcionalidad hidroxílica de al menos dos, y al menos un alcohol que tiene una funcionalidad hidroxílica de 3 o mayor. Generalmente, para evitar una reticulación excesiva, los alcoholes que tienen una funcionalidad mayor que 3 constituyen menos de 20% en peso de los alcoholes usados en la fabricación del poliéster. En una realización adicional, tales alcoholes de mayor funcionalidad constituyen menos de 15% en peso de los alcoholes usados en la producción del poliol de poliéster. Los ejemplos ilustrativos de alcoholes bifuncionales incluyen el propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, etanolamina y dietanolamina. Los ejemplos ilustrativos de alcoholes trifuncionales incluyen el glicerol, trimetilolpropano (TMP), trimetiloletano y trietanolamina. Los alcoholes superiores incluyen el pentaeritritol, la etilendiamina y el sorbitol. En una realización, para producir el poliéster se usa una combinación de dietilenglicol y glicerol con un ácido o anhídrido polifuncional.

La relación de alcoholes bifuncionales a alcoholes de mayor funcionalidad para obtener un poliéster con una funcionalidad de 2,5 a 4 se puede determinar fácilmente por los expertos habituales en la técnica. Los métodos para fabricar poliésteres son muy conocidos. Típicamente, los poliésteres se forman calentando conjuntamente el alcohol y los componentes de ácido o anhídrido polifuncional, con o sin catalizadores, mientras que se retira el agua subproducto con el fin de impulsar la reacción hacia su terminación. Ventajosamente, los poliésteres se preparan mediante la policondensación del ácido o anhídrido policarboxílico orgánico con un alcohol polifuncional en una relación molar de 1:1 a 1:1,8; preferiblemente de 1:1,05 a 1:2. Preferiblemente, la relación molar del diol a los alcoholes superiores es 4:1 o menos. Con el fin de retirar el agua azeotrópicamente, se puede añadir una pequeña cantidad de un solvente tal como el tolueno. Cuando se añade un solvente, típicamente tal solvente se retira del poliéster producto antes de su uso.

Un componente adicional de la composición de poliol es un poliol de poliéter (b) en donde el iniciador tiene 3 a 6 hidrógenos reactivos y es i) una amina aromática; ii) una amina cicloalifática; o iii) una combinación de las mismas. Tal poliol (b) está presente en una cantidad de 10 a 50 por ciento en peso de la composición total de poliol. En otra realización, el componente de poliol de amina está presente en una cantidad de 40 por ciento en peso o menos de la composición total de poliol. En una realización adicional, el poliol de amina está presente en una cantidad de 30 por ciento en peso o menos de la composición de poliol. En otra realización, el poliol aromático está presente en una cantidad de 25 por ciento en peso o menos de la composición total de poliol. En otra realización, el poliol de amina es al menos 12 por ciento en peso de la composición de poliol.

Los ejemplos de iniciadores de amina aromática adecuados incluyen la 1,2, 1,3 y 1,4-fenilendiamina; 2,3, 2,4, 3,4 y 2,6-toluendiamina; 4,4´, 2,4´ y 2,2´-diaminodifenilmetano; polifenil-polimetilen-poliamina. En una realización, el componente de poliol (b) es un poliol iniciado con toluendiamina (TDA), e incluso más preferiblemente en donde al menos 85 por ciento en peso de la TDA es orto-TDA.

Los ejemplos de iniciadores de amina cicloalifática adecuados incluyen la aminociclohexano-alquilamina, como se describe en la patente WO 2008/094239; la ciclohexano-metanamina, 4-amino-α,α,4-trimetil-(9Cl), que también se conoce como p-mentano-1,8-diamina o 1,8-diamino-p-mentano; diamina de isoforona o 1,8-diamino-p-mentano; orto-ciclohexano-diamina; 1,4-ciclohexano-diamina, 2 ó 4-metilciclohexano-1,3-diamina, formas diaestereoisómeras, como se describe en la patente WO 2008/094963; iniciadores de amina de metilen(bisciclohexilamina) como se describe en la solicitud de patente provisional expedida el 10 de junio de 2008, número de serie 61/060.236, e iniciadores de 1,3 ó 1,4-bis(aminometil)-ciclohexanoamina, como se describe en la solicitud de patente provisional expedida el 17 de junio de 2008, número de serie 61/076.491, y 4,4´-metilenbis(2-metil)-ciclohexanoamina.

Para producir un poliol que tiene el índice de hidroxilo deseado, al iniciador de amina se le añade suficiente(s) óxido(s) de alquileno, tal(es) como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de

los mismos. Generalmente, el componente de poliol (b) tiene un índice de hidroxilo de 250 a 600 mg de KOH/g. En una realización adicional, el componente de poliol (b) tiene un índice de hidroxilo de 300 a 500 mg de KOH/g.

Convenientemente, la reacción de alcoxilación se realiza mediante formar una mezcla de óxido(s) de alquileno 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 al compuesto iniciador más de un mol de óxido(s) de alquileno por equivalente de hidrógeno de amina. 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 cuya primera etapa no se usa un catalizador, y se añaden al iniciador de 0,5 a 1,0 moles de óxido de alquileno por equivalente de hidrógenos de amina, seguida por una o más etapas posteriores en las que se añade óxido de alquileno adicional en presencia de un catalizador como se describió. Después de que se completa la reacción, el catalizador se puede desactivar y/o retirar. Los catalizadores de hidróxido de un metal alcalino se pueden retirar, dejar en el producto o neutralizar con un ácido y dejar los residuos en el producto. Los residuos de los catalizadores de cianuro de metal doble se pueden dejar en el producto, pero en lugar de eso se pueden retirar si se desea.

Las formulaciones de la presente invención comprenden, además, de 25 a 60 por ciento en peso de un poliol de poliéter no amínico que tiene una funcionalidad hidroxílica nominal de 6 a 8 y un índice de OH de 300 a 700 mg de KOH/g. Tales polioles se obtienen mediante la polimerización por adición de óxidos de alquileno, como se describió antes, con unos compuestos iniciadores de alcohol polihídroxílico que tienen 6 a 8 grupos reactivos. Los ejemplos de tales alcoholes polihídroxílicos incluyen el sorbitol, la sucrosa, la glucosa, la fructosa, la lactosa u otros azúcares. En una realización, el compuesto iniciador es el sorbitol o la sucrosa. Como compuestos iniciadores se pueden usar estos alcoholes polihídroxílicos, así como las mezclas de estos alcoholes con agua, glicerol, propilenglicol, etilenglicol o dietilenglicol. Cuando se usan con un co-iniciador, el co-iniciador comprende 20 por ciento en moles o menos del iniciador total.

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, Voranol™ RN482 y Tercarol™ RF 55, todos ellos disponibles en The Dow Chemical Company.

La mezcla de polioles puede contener otros polioles además de los ya descritos. El(los) compuesto(s) iniciador(es) puede(n) incluir alquilenglicoles (p. ej., etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y similares), éteres de glicol (tales como el dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares), glicerina, trimetilolpropano, o pentaeritritol. Una parte del compuesto iniciador puede contener grupos amino primarios y/o secundarios, tales como la etilendiamina, hexametilendiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina y similares. Los polioles iniciados con amina de estos tipos tienden a ser algo autocatalíticos. El óxido de alquileno escogido es el óxido de propileno, o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. Otro compuesto puede ser un condensado de Mannich de fenol, formaldehído y dialcanolamina.

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 aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,6, o de aproximadamente 2,6 a aproximadamente 3,3 grupos isocianato/molécula. El poliisocianato, o sus mezclas, ventajosamente tiene un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 130 a 200. Preferiblemente es de 130 a 185, y más preferiblemente de 130 a 170. No es necesario aplicar estos valores de la funcionalidad y del peso equivalente 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 los poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Generalmente se prefiere los poliisocianatos aromáticos. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, por ejemplo, el m-fenilen-diisocianato, 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 (H_{12} MDI), naftilen-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4´-bifenilen-diisocianato, 3,3´-dimetoxi-4,4´-bifenil-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. Los poliisocianatos preferidos son los llamados productos polímeros de MDI, que son una mezcla de poliisocianatos de polimetileno polifenileno en MDI monómero. Los productos MDI polímeros especialmente adecuados tienen un contenido de MDI libre de 5 a 50% en peso, más preferiblemente 10 a 40% en peso. Tales productos MDI polímeros 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™ M595, Voranate™ M600, Voranate™ M647 y Voranate™ SD 100 Iso, todos ellos de The Dow Chemical Company.

También se pueden usar los prepolímeros y los 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 poliol, tal como los polioles 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 90 a180. 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 grupos isocianato reactivos contenidos en 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 100 a 160, y un índice de isocianato más preferido es de 105 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, por ejemplo, el propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobuteno, isobuteno, ciclopentano, ciclohexano, 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. En algunas realizaciones, como agente de soplado físico se usa un agente de soplado de hidrocarburo tal como el ciclopentano. Generalmente, además del agente de soplado físico, se prefiere incluir en la formulación agua adicional.

Preferiblemente, el(los) agente(s) de soplado se usa(n) en una cantidad tal que la formulación se cure para formar una espuma que tiene una densidad de moldeado de 15 a 100 kg/m^3, preferiblemente de 20 a 65 kg/m^3 y especialmente de 25 a 45 kg/m^3. Para conseguir estas densidades, el agente de soplado de hidrocarburo o hidrofluorocarbono convenientemente se usa en una cantidad que varía de aproximadamente 8 a aproximadamente 40, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 35, partes en peso por 100 partes en peso del(de los) poliol(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 1,0 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso del(de los) poliol(es).

Típicamente, la composición formadora de poliuretano incluye al menos un catalizador para la reacción del(de los) poliol(es) y/o el agua con el poliisocianato. Los catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los descritos en la patente de EE.UU. Nº 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 diversos 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.

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), pentametildietilentriamina (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, y similares. Otros catalizadores de amina terciaria que son útiles incluyen los vendidos por Air Products bajo los nombres comerciales Dabco™ NE1060, Dabco™ NE1070, Dabco™ NE500, Dabco™ TMR, Dabco™ TMR-2, Dabco™ TMR-30, Polycat™ 1058, 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 catalizadores se pueden usar en la presente memoria algunos polioles iniciados con amina, incluidos los descritos en la patente WO 01/58976 A. Se pueden usar las mezclas de dos o más de los precedentes.

El catalizador se usa en cantidades catalíticamente suficientes. Para los catalizadores de amina terciaria preferidos, una cantidad adecuada de catalizador(es) es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 partes, especialmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 partes, de catalizador(es) de amina terciaria por 100 partes en peso del(de los) poliol(es).

También puede ser útil otro tipo de catalizadores, referidos a menudo como catalizadores de trimerización. Estos incluyen, por ejemplo, estructuras como Dabco™ K2097 y Dabco™ K-15.

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 el oleato de sodio, estearato de sodio, ricinolatos de sodio, oleato de dietanolamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, y similares; sales de metal alcalino y amina de ácidos sulfónicos, tales como el ácido dodecilbencenosulfónico 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 tales como Tergitol™ 15-S-9, de The Dow Chemical Company; 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.

Generalmente los tipos preferidos son los tensioactivos de organosilicona. Una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona están disponibles comercialmente, e incluyen los vendidos por Evonik bajo el nombre Tegostab™ (tales como los tensioactivos Tegostab™ B-8462, B8427 y B8474), los vendidos por Momentive Performance Materials Inc. bajo el nombre Niax™ (tales como los tensioactivos Niax™ L6900 y L6988), así como varios productos tensioactivos disponibles comercialmente en Air Products and Chemicals, tal como el tensioactivo Dabco™ DC-5598.

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, estabilizantes 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 halógeno y la melamina.

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

A excepción de los materiales de carga, los aditivos precedentes generalmente se usan en pequeñas cantidades, tales como de 0,01 a 3 por ciento en peso de la formulación de poliuretano para cada uno de ellos. Los materiales de carga se pueden usar en cantidades tan altas como 50% en peso de la formulación de poliuretano.

La composición formadora de poliuretano se prepara juntando 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 cura. Todos los componentes (o cualquiera de sus sub-combinaciones), excepto el poliisocianato, se pueden combinar previamente si se desea para formar una composición de poliol formulada, 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 juntar a una temperatura aproximada a la de ambiente (~22°C). Normalmente, para impulsar el curado no es necesario aplicar calor a la composición, pero esto también se puede hacer si se desea.

La invención es particularmente útil en las aplicaciones llamadas 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 llenarla y proporcionar al conjunto unos 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 acoplarla 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 poliol 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 más convenientemente según la invención, en primer lugar, acoplando entre sí una envolvente exterior y un revestimiento interior, de tal modo que se forme 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 éstos). La envolvente y el revestimiento se pueden soportar o mantener en sus posiciones relativas 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 llena 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 resistir 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 para fabricar las envolventes de los aparatos pequeños (tales como las neveras) o de 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. Para producir el poliol formulado es normal mezclar previamente el(los) poliol(es) junto con el agua y el agente de soplado (y a menudo también el catalizador y/o el tensioactivo). El poliol formulado se puede almacenar hasta el momento de preparar la espuma, momento en que se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Normalmente no se requiere calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, y 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 para 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 llene las partes de la cavidad donde se desea la espuma. Lo más típicamente, esencialmente toda la cavidad se llena con espuma. Generalmente se prefiere "sobrellenar" ligeramente la cavidad, introduciendo más formulación de espuma de la que es mínimamente necesaria para llenar la cavidad, aumentando ligeramente de ese modo la densidad de la espuma. El sobrellenado proporciona beneficios tales como una mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el período que sigue al desmoldeo. Generalmente, la cavidad se sobrellena de 4 a 35% en peso. Preferiblemente, la densidad de la espuma final para la mayoría de las aplicaciones de aparatos está en el intervalo de 25 a 45 kg/m^3.

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. En 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 de una determinada pieza del equipo de fabricación.

Los tiempos de desmoldeo se pudieron evaluar de la siguiente manera: Un molde Brett "jumbo" de 28 litros, revestido con un agente de liberación, se acondicionó a una temperatura de 45°C. Se inyectó en el molde una formulación de espuma con el fin de obtener una espuma con un nivel de sobrellenado de 115%. Después de un cierto tiempo, se retiró la espuma del molde y se midió el grosor de la espuma. Después de 24 horas adicionales, se volvió 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 posterior al desmoldeo de la espuma. En este ensayo, se consideró que el tiempo de desmoldeo era suficientemente largo si la expansión posterior al desmoldeo no era mayor que 4 mm.

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, con 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 ± 5°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 llene 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 cartón 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 la densidad 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 puede depender 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 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 invención, que tiene una densidad dentro de ese intervalo, presenta preferiblemente un factor k a 10°C no mayor que 20, preferiblemente no mayor que 19,5, y más preferentemente no mayor de 19,0 mW/m·^{o}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 también es 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 requiere una espuma de curado rápido, y o con unas buenas propiedades de aislamiento térmico.

Si se desea, el procedimiento de la invención se puede poner en práctica conjuntamente con los métodos 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.

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

La descripción de las materias primas utilizadas en los ejemplos es como sigue.

VORANOL* RN482	es sorbitol propoxilado con un índice de OH de aproximadamente 480 mg de KOH/g, disponible en The Dow Chemical Company.
VORANOL CP1055	es glicerina propoxilada con un índice de OH de aproximadamente 156 mg de KOH/g, disponible en The Dow Chemical Company.
VORANOL RA500	es etilendiamina propoxilada con un índice de OH de aproximadamente 500 mg de KOH/g, disponible en The Dow Chemical Company.
VORANOL RA640	es etilendiamina propoxilada con un índice de OH de aproximadamente 640 mg de KOH/g, disponible en The Dow Chemical Company.
VORANOL 1010L	es un polipropilenglicol con un índice de OH de aproximadamente 110 mg KOG/g, disponible en The Dow Chemical Company.
TERCARCOL* 5903	es tolilendiamina propoxilada con un índice de OH de aproximadamente 440 mg de KOH/g, disponible en The Dow Chemical Company.
Poliéster A	es un poliéster de anhídrido ftahálico/dietilenglicol con una funcionalidad de aproximadamente 2 y un índice de hidroxilo de 315 mg de KOH/g.
Poliéster B	es un poliéster de anhídrido ftahálico/1,2-butanodiol/glicerina con un índice de hidroxilo de 270 mg de KOH/g y una funcionalidad de aproximadamente 2,7.
Poliéster C	es un poliéster de anhídrido ftahálico/dietilenglicol/glicerina con una funcionalidad de aproximadamente 2,7 y un índice de hidroxilo de 270 mg de KOH/g.
Poliéster D	es un poliéster derivado de ácido tereftálico/dietilenglicol/glicerina con una funcionalidad de aproximadamente 2,7 y un índice de hidroxilo de 270 mg de KOH/g.
Polycat™ 5	es un catalizador de amina (pentametildietilentriamina) disponible en Air Products & Chemicals Inc.
Polycat™ 8	es un catalizador de amina (N, N-dimetilciclohexilamina) disponible en Air Products Chemical Inc.
Polycat™ 41	es un catalizador de amina (1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil-hexahidro-s-triazina), disponible en Air Products & Chemicals Inc.
Dabco™ TMR-30	es un catalizador (tris(dimetilaminometil)-fenol), disponible en Air Products & Chemicals Inc.
Dabco™ K2097	es un catalizador (acetato de potasio en DEG) disponible en Air Products & Chemicals Inc.
Tensioactivo de silicona A	es un tensioactivo de espuma rígida disponible en Evonik.
Tensioactivo de silicona B	es un tensioactivo de espuma rígida disponible en Momentive.
Tensioactivo de silicona C	es un tensioactivo de espuma rígida disponible en Evonik.
VORATE* SD 100	es difenilisocianato de metileno polímero con una funcionalidad de aproximadamente 2,7, disponible en The Dow Chemical Company.

*VORANOL, TERCARCOL y VORATE son marcas registradas de The Dow Chemical Company.

Usando las cantidades de formulación mostradas en la Tabla 1, se prepararon cinco espumas para ejemplo (designadas como 1-5) y cuatro espumas comparativas (designadas como "C1-C4"). En el orificio de inyección del molde se ensambló una máquina Cannon de alta presión equipada con un cabezal de mezcla, en un laboratorio donde la presión atmosférica era de aproximadamente 1.000 mbar (hPa). El sistema de poliol y los componentes de formulación adicionales se premezclaron y luego se inyectaron, simultáneamente con el componente de isocianato, en un molde Brett a una presión en el cabezal de mezcla de al menos 90 mbar. El molde Brett estaba fabricado en aluminio con unas dimensiones de 200x20x5 cm, con unos orificios de ventilación en la parte superior. Las espumas producidas en este molde Brett se usaron para medir la conductividad térmica (también denominada "lambda"), la resistencia a la compresión, la densidad de moldeado y la distribución de densidades. La temperatura del molde era aproximadamente 45°C. Para facilitar el desmoldeo se aplicó al molde un agente de liberación.

Las muestras de espuma se cortaron del núcleo de la pieza moldeada 24 horas después de la producción de la espuma, y estas muestras se utilizaron para ensayo inmediatamente después del corte. Se midió la lambda a 10°C (temperatura media de la placa) según las normas ISO 12939-01/DIN 52612, usando un medidor Lasercomp FOX 200. Se midieron la densidad de moldeado de la espuma y las densidades de expansión libre de la espuma según la norma ASTM 1622-88. Se midió la resistencia a la compresión de la espuma en kPa según la norma DIN 53421-06-84. Los valores indicados son el promedio de 5 muestras tomadas de diferentes posiciones del molde Brett.

Algunos otros parámetros determinados durante los experimentos de formación de espuma son:

Densidad de expansión libre	La densidad medida a partir de un bloque de 100x100x100 mm obtenido del centro de la espuma de expansión libre (a una presión de aire ambiente) producida a partir de un peso de formulación del sistema total de 300 gramos o más. La densidad de expansión libre se indica en kg/m^3.
Densidad mínima de llenado	La densidad determinada a partir del peso mínimo necesario para llenar completamente el molde y del volumen de este molde. La densidad mínima de llenado se puede extrapolar a partir de la longitud del molde Brett si el molde Brett se llena en más del 95%. La densidad mínima de llenado se indica en kg/m^3.
Densidad de moldeado	La densidad determinada a partir del peso inyectado en el molde y del volumen de este molde. La densidad de moldeado se indica en kg/m^3. La densidad de moldeado medida se determina a partir de la media de al menos 5 muestras de 100x100x"espesor" en mm (incluida la capa superficial) pesando las muestras y dividiendo el peso de cada muestra por el volumen medido de la muestra.

Para los experimentos de desmoldeo, se acondicionó a una temperatura de 45°C un molde "jumbo" de 28 litros, de unas dimensiones de 70x40x10 cm, revestido con un agente de liberación. Se inyectó en el molde una formulación de espuma con un nivel de sobrellenado de 115%. El nivel de sobrellenado se define como la densidad de moldeado dividida por la densidad mínima de llenado. Después de unos períodos de 4, 6 ó 7 minutos, se retiró la espuma del molde y se midió el espesor de la espuma. Después de 24 horas adicionales, se volvió a medir el espesor de la espuma. La diferencia entre el espesor después de 24 horas y el espesor inicial (=10 cm) es una indicación de la expansión posterior al desmoldeo de la espuma. En este ensayo, el tiempo de desmoldeo se consideró que era suficientemente largo si la expansión posterior al desmoldeo no era mayor que 4 mm.

Se produjeron unas espumas rígidas usando las formulaciones proporcionadas en la Tabla 1.

Tabla 1

	C1	C2	C3	C4	1	2	3	4	5	C5	6
Voranol RN482	64,1	46	46	46	46	45	45	46	46,5	40	41
Voranol CP1055	25	13,6	10	10	8	10	9	8	7,5	9	7,5
Voranol RN1010L		6		6	6	6	6	6	6	9	7
Tercarol 5903		18	15	18	19	18	19	19	19	35	31
Voranol RA500			10,4								
Voranol RA640	5										
Voranol RN490		9									
Poliéster A			12,5	13							
Poliéster B					14	14					
Poliéster C							14	14			
Poliéster D									14		7,4
Polycat 5	1,4	1,3	1,3	1	1,1	1	1,1	1,2	1,2	0,7	0,8
Polycat 8		1,3		1,2	1,1	1,2	1,1	1	1	1	
Polycat 41		0,6		0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5		0,6
Dabco TMR-30	0,7		0,4							0,7	
Dabco K 2097			0,2							0,2	0,3
Tensioactivo de silicona - A	1,5		2		2,5	2,4				2	2
Tensioactivo de silicona - B		2,4		2,4			2,4				
Tensioactivo de silicona - C								2,5	2,5		
Agua	2,3	1,8	2,2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	2,4	2,4
Ciclopentano	13	14,5	15	14,5	13,5	15,5	15	15	16	15	15
Vorate SD 100	144	134	145	132	119	132	130	132	133	145	145
Índice	1,15	1,15	1,15	1,15	1,04	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15

En la Tabla 2 se proporcionan las propiedades de las espumas producidas.

Tabla 2

	C1	C2	C3	C4	1	2	3	4	5	C5	6
Tiempo de gel	43	35	33	31	31	29	27	28	28	35	32
Densidad de expansión libre	22,0	24,9	23,4	24	22,5	21,5	22,5	23,4	21,7	21,4	22,3
Densidad mínima de llenado	29,6	35,1	31,9	33,8	30,8	29,9	30,1	32,0	30,0	28,9	29,9
Índice de fluidez	1,34	1,41	1,36	1,41	1,37	1,39	1,34	1,37	1,38	1,35	1,34
Densidad de moldeado	33,3	38,7	37,1	39,2	35,5	34,5	34,6	36,8	34,7	31,8	34,5
Promedio de la resistencia a la compresión	133	135	152	159	134	116	114		114	110	116
Lambda (10) para el molde Brett	19,9	19,2	18,7	18,8	18,8	18,8	18,9	18,8	18,7	19,6	19,0
Expansión posterior al desmoldeo para el molde Jumbo											
TDM 4 min.									4,6	3,1	4,1
TDM 6 min.	4,2	3,8	5,5	5,5	4,5	3,5	3,2		2,6	2,1	
TDM 7 min.	2,7	3,2	4,2	4,1	3,7	2,7	2,6	2,7	2		

Los resultados muestran que las formulaciones que contenían los poliésteres (C3, C4, 1-5) tenían una conductividad térmica mejorada en comparación con las formulaciones de control C1 y C2. El poliéster que tenía una funcionalidad mayor que 2 produjo unas espumas con una conductividad térmica similar a las muestras de control C3 y C4; sin embargo, los ejemplos tienen un tiempo de desmoldeo significativamente reducido en comparación con el C3 y C4.

El ejemplo 6 muestra que a bajos niveles del poliol de poliéster de alta funcionalidad se observa una importante mejora de la conductividad térmica en relación con el ejemplo comparativo 5.

Los ejemplos precedentes constituyen unas realizaciones para ejemplo específicas de la descripción. Los expertos habituales en la técnica con las ventajas de la presente descripción reconocerán que existen ejemplos y realizaciones adicionales dentro del alcance de esta descripción.

REIVINDICACIONES

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

A) formar una mezcla reactiva que contiene al menos

1) una mezcla de polioles que contiene:

a) de 7 a menos de 20 por ciento en peso de un poliéster que tiene una funcionalidad nominal de al menos 2,5 a 4 y un índice de OH de 200 a 500 mg de KOH/g.

b) de 10 a 50 por ciento en peso de un poliol que tiene una funcionalidad hidroxílica nominal de 3 a 6 y un índice de OH de 250 a 600 mg de KOH/g, del tipo:

i) un poliol iniciado con amina aromática;

ii) un poliol iniciado con amina cicloalifática;

iii) una combinación de i) y ii).

c) de 25 a 60 por ciento en peso de un poliol de poliéter que tiene una funcionalidad hidroxílica nominal de 6 a 8 y un índice de OH de 300 a 700 mg de KOH/g.

2) al menos un hidrocarburo, un hidrofluorocarbono, un hidroclorofluorocarbono, un fluorocarbono, un agente de soplado físico de 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.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente de soplado es un hidrocarburo.

3.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la mezcla reactiva contiene agua en una cantidad de 1,2 a 2,5 por ciento en peso del componente de poliol.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el iniciador aromático es un ácido policarboxílico aromático, un ácido hdroxicarboxílico aromático, un ácido aminocarboxílico aromático, una mono o poliamina aromática, o una de sus combinaciones.

5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en donde el iniciador aromático se selecciona del grupo que consiste en 1,2, 1,3 y 1,4-fenilen-diamina; 2,3, 2,4, 3,4 y 2,6-toluen-diamina; 4,4´, 2,4´ y 2,2´-diaminodifenilmetano; polifenil-polimetilen-poliamina; y las mezclas de dos o más de esas poliaminas.

6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el iniciador aromático es 2,3, 2,4, 3,4 ó 2,6-toluen-diamina o una de sus combinaciones.

7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el iniciador aromático es 85 por ciento o más de los isómeros orto.

8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el poliéster se produce a partir de alcoholes bifuncionales, trifuncionales y/o tetrafuncionales de cadena recta, ramificados o cíclicos, que tienen 3 a 9 átomos de carbono, y un ácido o anhídrido polifuncional que tiene 3 a 12 átomos de carbono.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en donde el alcohol es propanodiol, butanodiol, pentanodiol, dietilenglicol, polietilenglicol, hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodioles, ciclohexanodioles, ciclohexanodimetanol, glicerol, trimetilolpropano o una de sus combinaciones.

10.- El procedimiento de la reivindicación 9, donde el alcohol es una combinación de glicerol y dietilenglicol.

11.- El procedimiento de la reivindicación 8 ó 9, en donde el ácido o anhídrido polifuncional es ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido piromelítico, ácido succínico, ácido azeleico, ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido cítrico, anhídrido trimelítico o una de sus combinaciones.

12.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el índice de isocianato es de 90 a 180.

13.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el iniciador del componente de poliol c) es sorbitol, y en donde la mezcla de reacción contiene de 10 a 30 por ciento en peso de al menos un poliol d) en donde el poliol d) tiene una funcionalidad nominal de 2 a 3 y un índice de hidroxilo de 80 a 200.

14.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la conductividad térmica es menor que 20 mW/m·^{o}K medida a 10°C según las normas ISO 12939-01/DIN 52612.

15.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la mezcla de polioles contiene de 10 a menos de 20 por ciento en peso de al menos un poliol de poliéster.