

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 292**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2010 E 10761090 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2483325**

54 Título: **Mezclas de polioles que contienen un poliol iniciado por 1,3 - y/o 1,4 - bis(aminometil) ciclohexano y al menos uno de un poliol iniciado por metileno - bis - (ciclohexilamina) y un poliol iniciado por ciclohexanodiamina, y poliuretanos preparados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

29.09.2009 US 246742 P

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

11.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORLEY, TIMOTHY A.;
CASATI, FRANCOIS M.;
BIRCH, ADRIAN J.;
KRAMER, HANS y
ATHEY, PHILIP S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 447 292 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

Mezclas de polioles que contienen un polioliol iniciado por 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y al menos uno de un polioliol iniciado por metilen-bis-(ciclohexilamina) y un polioliol iniciado por ciclohexanodiamina, y poliuretanos preparados a partir de las mismas

- 5 Esta invención se refiere a mezclas de polioles que son útiles para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas, así como a espumas rígidas preparadas a partir de estos polioles.

Las espumas de poliuretano rígidas han sido ampliamente utilizadas durante varias décadas como espumas aislantes en electrodomésticos y otras aplicaciones, así como en una variedad de otros usos. Estas espumas se preparan en una reacción de poliisocianato y uno o más compuestos de polioliol, poliamina o aminoalcoholes. Los compuestos de polioliol, poliamina o de aminoalcoholes se pueden caracterizar por tener pesos equivalentes por grupo reactivo con isocianato comprendidos en el intervalo de aproximadamente 300 y un valor medio 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 a medida que la reacción prosigue. El gas expande la mezcla de reacción e imparte una estructura celular.

10 Originalmente, el agente de soplado elegido era un clorofluorocarbono "duro" (CFC) tal como triclorofluorometano o diclorodifluorometano. Estos CFCs se trataban muy fácilmente y producían una espuma que tenía muy buenas propiedades de aislamiento térmico. Sin embargo, los agentes de soplado de CFC han sido eliminados gradualmente debido a motivos medioambientales.

Los CFCs se han reemplazado por otros agentes de soplado tales como hidrofluorocarbonos, compuestos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición, hidroclorofluorocarbonos, compuestos de éter, y agua (que reacciona con isocianatos para generar dióxido de carbono). Para la mayor parte, estos agentes de soplado alternativos son aislantes térmicos menos efectivos que sus predecesores de CFC. La capacidad de una espuma para proporcionar aislamiento térmico a menudo se expresa en términos de "factor k", que es una medida de la cantidad de calor que se trasfiere a través de la espuma por unidad de área por unidad de tiempo, teniendo en cuenta el espesor de la espuma y la diferencia de temperatura aplicada a través 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 "duro". Esto ha obligado a los productores de espumas rígidas a modificar las formulaciones de sus espumas de otras maneras para compensar la pérdida de los valores de aislamiento térmico que proceden de los cambios en el agente de soplado. Muchas de estas modificaciones están enfocadas en reducir el tamaño de celda en la espuma. Las celdas con tamaños más pequeños tienden a proporcionar mejores propiedades de aislamiento térmico.

Se ha encontrado que las modificaciones a una formulación de espuma rígida que mejoran el factor k tienden a afectar a las características de tratamiento de la formulación de una manera no deseable. Las características de curado de la formulación son importantes, especialmente en aplicaciones de vertido in situ tales como espuma de electrodomésticos. Los frigoríficos y las vitrinas congeladoras, por ejemplo, se aíslan normalmente montando parcialmente una carcasa exterior y un forro interior y manteniéndolos en posición de manera que se forme una cavidad entre ellos. La formulación de espuma se introduce en la cavidad, donde se expande para rellenar dicha cavidad. La espuma proporciona aislamiento térmico e imparte resistencia estructural al montaje. La manera en la que se cura la formulación de la espuma es importante en al menos dos aspectos. En primer lugar, la formulación de espuma debe curarse rápidamente para formar una espuma dimensionalmente estable, de manera que la vitrina acabada pueda ser retirada del portapiezas. Esta característica se denomina generalmente como tiempo de "desmoldeo" y afecta directamente a la velocidad la que se pueden producir las vitrinas.

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 la "densidad de subida libre") si se permite expandirse frente a limitaciones mínimas. Cuando la formulación debe rellenar un frigorífico o vitrina congeladora, su expansión está algo limitada de varias maneras. La espuma se debe expandir principalmente en una dirección vertical (más que horizontal) dentro de una cavidad estrecha. Como consecuencia, la formulación se debe expandir frente a una cantidad significativa de su propio peso. La formulación de espuma también debe fluir alrededor de las esquinas y en todas las partes de los huecos de las paredes. Además, la cavidad a menudo ha sido limitada o no ha sido venteadada, de manera que la atmósfera en la cavidad ejerce una presión adicional sobre la espuma en expansión. Debido a estas limitaciones, se necesita una mayor cantidad de la formulación de espuma para rellenar la cavidad que la que se predeciría a partir de la densidad de subida libre sola. La cantidad de formulación de espuma necesaria para rellenar mínimamente la cavidad se puede expresar como una densidad de relleno mínima (el peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación de la densidad de relleno mínima a la densidad de subida libre es el índice de fluidez. El índice de fluidez es idealmente 1,0, pero está en el orden de 1,2 a 1,8 en formulaciones comercialmente prácticas. Se prefiere un índice de fluidez más bajo, siendo las otras cosas iguales, debido que los costes de materia prima son inferiores cuando se necesita menor peso de espuma.

Las modificaciones de las formulaciones de espuma que favorecen un factor k bajo 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 coincidan estrechamente con las formulaciones basadas en CFC convencionales en el factor k, el coste global de usar estas formulaciones es a menudo más alto debido a una productividad inferior (debido a los mayores tiempos de desmoldeo), a costes de materias primas más elevados (debido a un índice de fluidez más alto) o a ambos.

5 Recientemente, se han desarrollado formulaciones de espuma de poliuretano rígidas que contienen polioles iniciados con amina específicos. Entre estos polioles están los iniciados con metileno-bis(ciclohexilamina), como se describe en el documento PCT/US09/46373, archivado el 5 de Junio de 2009; los iniciados con 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, como se describe en el documento PCT/US09/45369, archivado el 5 de Junio de 2009; y los iniciados con una orto-ciclohexano-diamina, como se describe en el documento PCT/US09/52082, archivado el 29 de Junio de 2009. Estos polioles iniciados con amina proporcionan una buena combinación de bajo factor k, bajo índice de fluidez y tiempos de desmoldeo cortos. Sin embargo, se desea también una mejora adicional, especialmente en los tiempos de desmoldeo.

15 Esta invención es en un aspecto una mezcla de polioles que comprende (a) al menos un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxilo media de más de 3,0 a 4,0, que es un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄ con un 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, y (b) al menos uno de (b)(i) y (b)(ii), en el que (b)(i) es al menos un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxilo media mayor que 3,0 a 4,0, que es un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄ con un compuesto iniciador de metileno-bis(ciclohexilamina) (es decir, un poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina)) y (b)(ii) es al menos un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxilo media mayor que 3,0 a 4,0, que es el producto de reacción de al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄ con un compuesto de 1,2-, 1,3- y/o 1,4-diaminociclohexano (es decir, un poliol iniciado con ciclohexanodiamina), en la que cada uno de los componentes (a) y (b) constituye al menos 0,5 por ciento en peso de los polioles en la mezcla de polioles, y los componentes (a) y (b) constituyen juntos al menos el dos por ciento en peso de los polioles en la mezcla de polioles.

25 La invención es también un procedimiento para preparar un poliuretano, que comprende poner en contacto la mezcla de polioles del primer aspecto con al menos un poliisocianato en condiciones tales que la mezcla de polioles reaccione con el poliisocianato para formar un poliuretano.

En un aspecto específico, la invención es también un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano rígida, que comprende

a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos

30 1) una mezcla de polioles como la descrita en el primer aspecto;

2) al menos un agente de soplado físico de compuesto hidrocarbonado, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, dialquil-éter o dialquil sustituido con flúor-éter; y

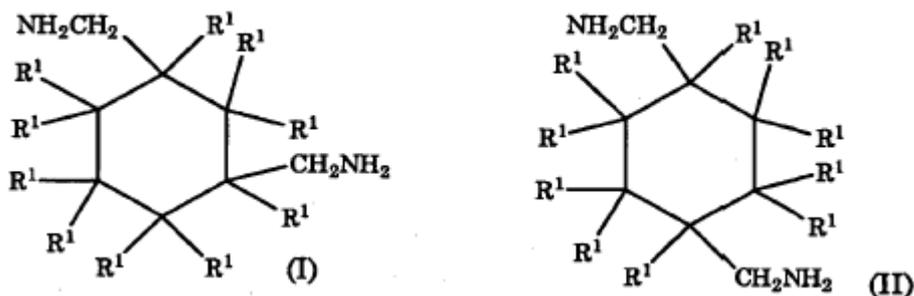
3) al menos un poliisocianato; y

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

En otro aspecto, la invención es una espuma de poliuretano rígida hecha según el procedimiento anterior.

40 Se ha encontrado que la presencia del poliol de 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano junto con uno o ambos del poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) y el poliol iniciado con ciclohexanodiamina proporciona tiempos de desmoldeo muy cortos, mejor que los conseguidos cuando sólo uno de estos polioles está presente, conservando a su vez las características de curado deseadas (como se indica por un índice de fluidez inferior a 1,8). Además, la mezcla reactiva se cura para formar una espuma que tiene excelentes propiedades de aislamiento térmico (es decir, bajo factor k).

45 El poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (componente (a)) es un poliéter que se prepara a partir de al menos un compuesto iniciador de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano. Un compuesto iniciador de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, para los propósitos de esta invención, es un compuesto de ciclohexano que está sustituido en el anillo de ciclohexano con dos grupos aminometilo que están en las posiciones meta o para uno con respecto al otro. Un poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, para los propósitos de esta invención, es un poliol producido en la reacción de un óxido de alquileo de C₂-C₄ con un compuesto de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano como se describe. El grupo ciclohexano puede no estar sustituido o estar inertemente sustituido. El compuesto iniciador de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano se puede representar por las estructuras (I) y (II):



en las que cada R^1 es hidrógeno o un sustituyente inerte. La estructura I representa los 1,3-isómeros y la estructura II representa los 1,4-isómeros.

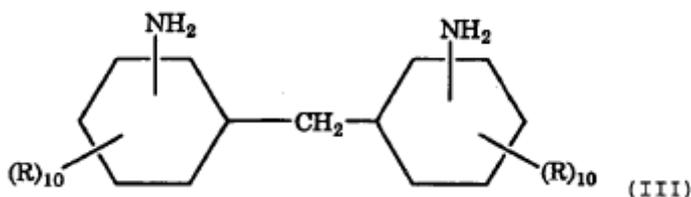
- 5 Cada grupo R^1 en las estructuras I y II es preferiblemente hidrógeno, pero uno cualquiera o más de los grupos R^1 puede ser un sustituyente inerte. Un sustituyente "inerte" es uno que (1) no es reactivo con un óxido de alqueno bajo las condiciones de alcoxilación (como se describe más adelante), (2) no es reactivo con grupos isocianatos y (3) no afecta de forma significativa a la capacidad del compuesto 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano para transformarse en alcoxilado y del poliol resultante para reaccionar con un poliisocianato para formar enlaces uretano.
- 10 Los sustituyentes inertes incluyen grupos hidrocarbilo tales como alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, aril-alquilo sustituido, cicloalquilo, grupos éter; grupos amino terciarios. Se prefiere que cualquiera de los grupos sustituyentes que puedan estar presentes sean grupos alquilo de C_1 - C_4 . Entre estos están los grupos metilo, propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo, siendo preferido metilo entre estos. Si está presente un grupo sustituyente inerte, se prefiere que no más de uno de dichos grupos esté presente. Más preferiblemente, todos los grupos R^1 son hidrógeno, y el compuesto no está sustituido.

Los compuestos 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano usualmente existen en dos o más formas diastereoisómeras. Además, otras estructuras diastereoisómeras son posibles cuando los grupos R^1 no son todos los mismos. En dichos casos, se pueden usar cualquiera de las formas diastereoisómeras, o mezclas de cualquiera de dos o más de las formas diastereoisómeras. En las estructuras proporcionadas anteriormente, no se distinguen las formas diastereoisómeras.

Además, se pueden usar mezclas de dos o más compuestos de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano como los que se acaban de describir.

Compuestos de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano especialmente preferidos incluyen 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminociclohexano) y una mezcla de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 1,4-bis(aminociclohexano).

El poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) (componente (b)(i)) es un poliéter que se prepara a partir de al menos un compuesto iniciador de metileno-bis(ciclohexilamina). Un compuesto iniciador de "metileno-bis(ciclohexilamina)", para los propósitos de esta invención, es un compuesto que contiene un grupo metileno que está sustituido con dos grupos ciclohexilamina, que puede contener sustituyentes adicionales como los descritos más completamente a continuación. Un "poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina)" es, para los propósitos de esta invención, un poliol preparado haciendo reaccionar un iniciador de metileno-bis(ciclohexilamina), como se definió, con al menos un óxido de alqueno de C_2 - C_4 . Los grupos ciclohexilo pueden no estar sustituidos o estar inertemente sustituidos. El compuesto iniciador de "metileno-bis(ciclohexilamina)" se puede representar mediante la estructura (III):



en la que cada grupo R es hidrógeno o un sustituyente inerte. Los grupos NH_2 puede estar en las posiciones 2, 3, ó 4. Los dos grupos NH_2 pueden estar simétrica o asimétricamente colocados con respecto al grupo metileno central. Los isómeros preferidos son los isómeros 2,2', 4,4' y 2,4'.

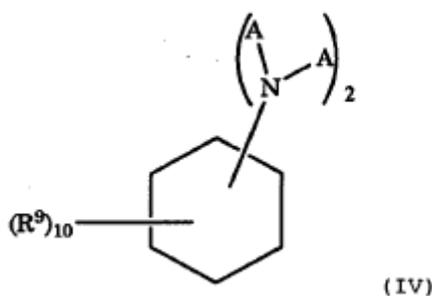
5 Cada grupo R en la estructura III es preferiblemente hidrógeno, pero uno cualquiera o más de los grupo R puede ser un sustituyente inerte como el descrito anteriormente. Se prefiere que cualquiera de los grupos sustituyentes R que puedan estar presentes sea alquilo de C₁-C₄. Entre estos están los grupos metilo, propilo, isopropilo, n-butilo, e isobutilo, siendo metilo preferido entre éstos. Si está presente un sustituyente inerte, se prefiere tener no más de uno de dichos grupos por anillo de ciclohexano. Más preferiblemente, todos los grupos R son hidrógeno, y el compuesto no está sustituido.

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

15 Los compuestos de metileno-bis(ciclohexilamina) usualmente existen en dos o más formas diastereoisómeras. Además, otras estructuras diastereoisómeras son posibles cuando los grupos R no son todos los mismos. En dichos casos, se pueden usar cualquiera de las formas diastereoisómeras o mezclas de cualquiera de dos o más de las formas diastereoisómeras.

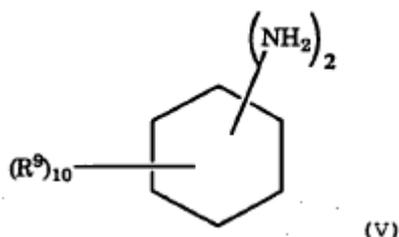
Además, se pueden usar mezclas de dos o más compuestos de metileno-bis(ciclohexilamina) como los que se acaban de describir.

El poliol iniciado con ciclohexanodiamina (componente (b)(ii)) es un poliéter que se puede representar por la estructura IV:



20 en la que cada grupo R⁹ es independientemente un sustituyente inerte, como se definió anteriormente, y preferiblemente hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₄. Cada grupo A es independientemente hidrógeno o (C_xH_yO)_zH en el que x es de 2 a 4, y es igual a 2x y z es de 1 a 5, con tal de que al menos dos grupos A sean grupos (C_xH_yO)_zH. Al menos tres grupos A pueden ser grupos (C_xH_yO)_zH, y todos los cuatro grupos A pueden ser grupos (C_xH_yO)_zH. Los grupos -N(A)₂ pueden estar en las posiciones 1,2-, 1,2- y/o 1,4-, tomando la posición de uno de los grupos -N(A)₂ como la posición 1.

El poliol iniciado con ciclohexanodiamina se puede preparar a partir de un compuesto iniciador de ciclohexanodiamina representado por la estructura V:



30 en la que cada grupo R⁹ es independientemente un sustituyente inerte, como se definió anteriormente, y preferiblemente hidrógeno o alquilo de C₁-C₄. Cada grupo R⁹ es más preferiblemente hidrógeno o metilo. Cada grupo R⁹ es más preferiblemente hidrógeno, de manera que el compuesto iniciador es 1,2-, 1,3- ó 1,4-diaminociclohexano. Se pueden usar mezclas de dos o compuestos iniciadores correspondientes a la anterior estructura.

35 Los iniciadores de la estructura V existen en dos o más formas diastereoisómeras, ya que los grupos aminos pueden estar en la configuración cis (donde están en el mismo lados del anillo) o en configuración trans (donde están en el lado opuesto del anillo). Además, otras estructuras diastereoisómeras son posibles cuando los grupos R⁹ no son

todos los mismos. En dichos casos, se pueden usar cualquiera de las formas diastereoisómeras, o mezclas de cualquiera de dos o más de las formas diastereoisómeras.

Los compuestos iniciadores de 1,3- ó 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, metileno-bis(ciclohexilamina) y ciclohexanodiamina pueden contener pequeñas cantidades (típicamente menos de 3% en peso) de impurezas, que tienden a ser principalmente otros compuestos de amina o diamina. Compuestos de 1,3- ó 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, etileno-bis(ciclohexilamina) y compuestos iniciadores de ciclohexanodiamina que contienen dichas cantidades de impurezas de estos tipos son adecuados como iniciadores en la presente invención.

Los polioles iniciados con amina se preparan a partir de estos compuestos iniciadores haciéndolos reaccionar, individualmente o en una mezcla, con al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄. 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 usan dos o más óxidos de alquileo, estos se pueden añadir al compuesto iniciador simultáneamente (para formar un copolímero aleatorio) o de forma secuencial (para formar un copolímero de bloques). El óxido de butileno y el óxido de tetrametileno son generalmente menos preferidos. El óxido de etileno, el óxido de propileno y sus mezclas son más preferidas. 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.

Se añade suficiente cantidad de óxido u óxidos de alquileo a los respectivos compuestos iniciadores para producir en cada caso un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo media de más de 3,0, hasta como mucho 4,0 grupos hidroxilo/molécula. Cuando los polioles se van a usar para preparar una espuma de poliuretano rígida, según se prefiera, la funcionalidad hidroxilo media para cada uno de los polioles es preferiblemente de 3,3 a 4,0, y una funcionalidad hidroxilo media más preferida en dicho caso es de 3,7 a 4,0. El peso equivalente de hidroxilo del poliol iniciado con 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, del poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) y del poliol iniciado con ciclohexanodiamina puede estar comprendido en el intervalo de como poco aproximadamente 75 a 3000 o más, dependiendo de la aplicación pretendida. Para las aplicaciones preferidas de la espuma de poliuretano rígida, un peso equivalente de hidroxilo útil para cada uno de estos polioles es de 75 a 560. Un peso equivalente de hidroxilo preferido para la producción de espuma rígida es de 90 a 175 y un peso equivalente de hidroxilo más preferido para la producción de espuma rígida es de 100 a 130.

La reacción de alcoxilación se realiza convenientemente formando una mezcla del óxido o los óxidos de alquileo y el compuesto iniciador (o compuestos, si dos o más de los iniciadores de amina son alcoxilados juntos), y sometiendo la mezcla a 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 1000 kPa. Se puede usar un catalizador, particularmente si se va añadir más de un mol de óxido u óxidos de alquileo por equivalente de hidrógeno de amina en el compuesto o los compuestos iniciadores. Catalizadores de alcoxilación adecuados incluyen bases fuertes tales como hidróxidos de metales alcalinos (hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de cesio, por ejemplo), así como los denominados catalizadores de cianuro de doble metal (de los cuales los complejos de hexacianocobaltato son los más destacables). La reacción se pueden realizar en dos o más etapas, en las que no se usa catalizador en la primera etapa, y se añade de 0,5 a 1,0 mol de óxido de alquileo al iniciador por equivalente de hidrógenos de la amina, seguido de uno o más etapas posteriores en las que se añade óxido de alquileo adicional en presencia de un catalizador como se describió. Después de completarse la reacción, el catalizador se puede desactivar y/o retirar. Los catalizadores de hidróxido de 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 doble metal se pueden dejar en el producto pero se pueden retirar en vez de esto, si se desea.

Una mezcla de polioles que contiene el poliol iniciado con 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano junto con uno o ambos del poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) y el poliol iniciado con ciclohexanodiamina es útil para preparar una amplia variedad de poliuretanos. Cada uno de estos polioles debe constituir al menos 0,5 por ciento del peso total de todos los polioles en la mezcla de polioles, y los componentes (a) y (b) juntos deben constituir al menos el dos por ciento del peso total de todos los polioles en la mezcla de polioles. Se prefiere que el poliol iniciado con 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano constituya al menos el 3 por ciento, más preferiblemente al menos el 5 por ciento, del peso total de todos los polioles en la mezcla de polioles, y que el poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) y los polioles iniciados con ciclohexanodiamina individualmente o juntos constituyan al menos el 3 por ciento, más preferiblemente el 5 por ciento, del peso total de todos los polioles en la mezcla de polioles. Se prefiere que los componentes (a) y (b) juntos constituyan al menos el 10, más preferiblemente al menos el 15 por ciento del peso total de todos los polioles en la mezcla de polioles. Los componentes (a) y (b) están presentes preferiblemente en relaciones en peso de 0,25:1 a 1:0,25 uno con respecto al otro, en la mezcla de polioles.

Los componentes (a) y (b) pueden ser los únicos polioles en la mezcla de polioles de la invención. Sin embargo, la mezcla de polioles contendrá más típicamente uno o más polioles adicionales. Los componentes (a) y (b) pueden, por ejemplo, constituir juntos hasta el 80%, hasta el 60%, hasta el 50%, hasta el 40% o hasta el 30% del peso total de los polioles en la mezcla de polioles.

5 Se pueden preparar poliuretanos de diversos tipos a partir de la mezcla de polioles de la invención haciendo que la mezcla de polioles reaccione con uno o más poliisocianatos orgánicos. Las reacciones de este tipo son bien conocidas y se pueden usar para producir, por ejemplo, polímeros elastómeros no celulares, polímeros elastómeros microcelulares, espumas de poliuretano flexibles y semiflexibles, incluyendo tipos moldeados o tipo unidos por bloques; espumas denominadas viscoelásticas; dispersiones de poliuretano que son útiles, por ejemplo, en aplicaciones de recubrimientos; sellantes de poliuretano; materiales plásticos de poliuretano duro.

10 Sin embargo, la mezcla de polioles según la invención es especialmente útil para preparar espuma de poliuretano rígida, particularmente cuando su peso equivalente de hidroxilo es de 75 a 560. La espuma de poliuretano rígida se prepara a partir de una composición formadora de poliuretano que contiene al menos (1) una mezcla de polioles según la invención, (2) al menos un poliisocianato orgánico, y (3) al menos un agente de soplado físico como se describe más completamente a continuación.

15 Cuando se prepara una espuma de poliuretano rígida, la mezcla de polioles tiene preferiblemente un valor medio de 3,5 a aproximadamente 7 grupos hidroxilo/molécula y un peso equivalente de hidroxilo medio de aproximadamente 90 a aproximadamente 175. Cualquier poliol individual dentro de la mezcla puede tener una funcionalidad y/o peso equivalente fuera de estos intervalos, si la mezcla cumple estos parámetros. El agua no se considera para determinar la funcionalidad o el peso equivalente de una mezcla de polioles, para los propósitos de esta invención.

20 Una funcionalidad hidroxilo media más preferida para una mezcla de polioles para preparar una espuma de poliuretano rígida es de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo/molécula. Una funcionalidad de hidroxilo media incluso más preferida para una mezcla de polioles es de 3,8 a aproximadamente 5 grupos hidroxilo/molécula. Un peso equivalente de hidroxilo medio más preferido para una mezcla de polioles es de aproximadamente 110 a aproximadamente 130.

25 Los polioles adecuados que se pueden usar junto con los componentes (a) y (b) son polioles de poliéteres, que se preparan convenientemente polimerizando un óxido de alquileo sobre un compuesto iniciador (o mezcla de compuestos iniciadores) que tiene múltiples átomos de hidrógeno activos. El compuesto o los compuestos iniciadores pueden incluir alquilenglicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicol-éteres (tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol), glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa y otros azúcares. Una parte del compuesto iniciador puede ser una que contenga grupos amino primarios y/o secundarios, tales como etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluendiamina (todos los isómeros) y compuestos similares. Los polioles iniciados con amina de estos tipos tienden a ser algo autocatalíticos. El óxido de alquileo usado para preparar el poliol o los polioles adicionales es como se describió anteriormente con respecto a los componentes (a) y (b). El óxido de alquileo de elección es óxido de propileno, o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

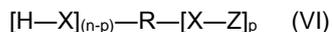
35 Los polioles de poliéster se pueden usar también como un poliol adicional, pero es generalmente menos preferido ya que tienden a tener funcionalidades más bajas. Los polioles de poliésteres incluyen productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos o anhídridos policarboxílicos puede ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, tales como con átomos de halógenos. Los ácidos policarboxílicos puede estar insaturados. Ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico. Los polioles usados en la preparación de los polioles de poliésteres incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metil-glicósido, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol.

45 En algunas realizaciones de la invención, la mezcla de polioles contiene al menos un poliol de fuente renovable que tiene de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 1000. El poliol de fuente renovable en esas realizaciones constituye al menos el 1% en peso de la mezcla de polioles, y constituye preferiblemente de 1 a 15% por ciento en peso de la misma.

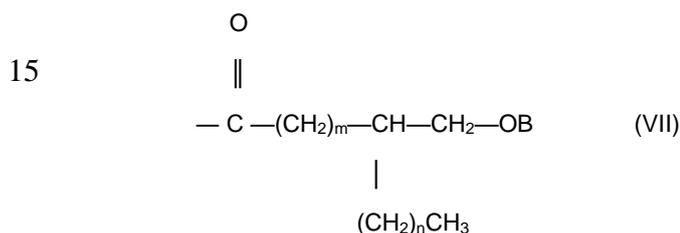
50 Un "poliol de fuente renovable", para los fines de esta invención, es un poliol que es, o se produce a partir de una fuente biológica renovable, tal como una grasa animal, una grasa vegetal, un material lignocelulósico o un hidrato de carbono tal como almidón. Al menos el 50% de la masa del poliol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

1. Aceite de ricino;
- 55 2. Un poliol que contiene un grupo hidroximetilo como el descrito en los documentos WO 2004/096882 y WO 2004/096883. Dichos polioles se preparan haciendo reaccionar un ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo que tiene de 12 a 26 átomos de carbono, o un éster de dicho ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo, con un compuesto iniciador de poliol o poliamina que tiene un valor medio de al menos 2 grupos hidroxilo, amino

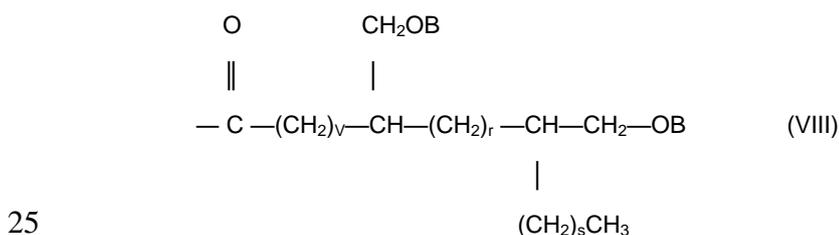
5 primario y/o amino secundario, de manera que el poliol de poliéster que contiene hidroximetilo contiene un valor medio de al menos 1,3 unidades de repetición derivadas del ácido graso o éster que contiene un grupo hidroximetilo por número total de grupos hidroxilo, amino primario y amino secundario en el compuesto iniciador, y el poliol de poliéster que contiene hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400 hasta 15.000. Dichos polioles preferidos tienen la siguiente estructura promedio:



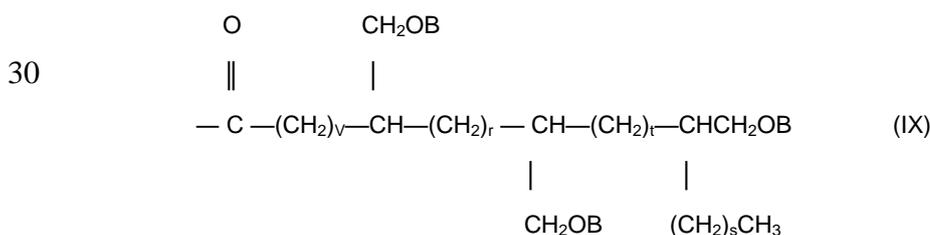
10 en la que R es el resto de un compuesto iniciador que tiene n grupos hidroxilo y/o amino primario o amino secundario, en la que n es la menos dos; cada grupo X es independientemente —O—, —NH— ó —NR'—, en el que R' es un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo o arilalquilo, inertemente sustituido, p es 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 de que el número medio de grupos A por molécula sea $\geq 1,3$ veces n, y cada grupo A se selecciona independientemente del grupo que consiste en A1, A2, A3, A4 y A5, con tal de que al menos algunos grupos A sean A1, A2 ó A3, en el que A1 es:



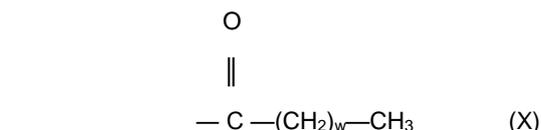
20 en la que B es H o un enlace covalente unido a un átomo de carbono del carbonilo de otro grupo A; m es un número mayor que 3, n es mayor o igual a cero y m + n es de 11 a 19; A2 es:



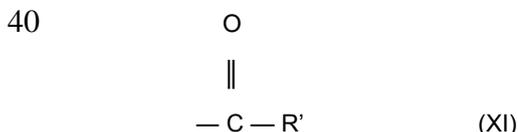
en la que B es como se describió anteriormente, v es un número mayor que 3, r y s son cada uno números mayores o iguales a cero siendo v + r + s de 10 a 18, A3 es:



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



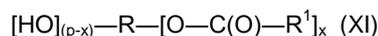
en la que w es de 10 a 24, y A5 es



en la que 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 amido como el descrito en el documento WO 2007/019063. Entre éstos están los compuesto de amida que tienen grupos hidroximetilo, que se describen convenientemente como una amida de (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 enlazado al nitrógeno de la amida. Un grupo hidrocarbonado de C₇₋₂₃ está unido al carbono del carbonilo del grupo amido. El grupo hidrocarbonado de C₇₋₂₃ está propiamente sustituido con al menos un grupo hidroximetilo. Otros polioles que contienen un grupo amido se describen convenientemente como una amida de un ácido graso (o éster) y una amina primaria o secundaria que contiene hidroxilo, en la que el grupo de ácido graso ha sido modificado para introducir uno o más grupos (N-hidroxialquil)aminoalquilo.

4. Un éster de ácido graso sustituido con hidroxil-éster como el descrito en el documento WO 2007/019051. Los materiales contienen al menos dos tipos diferentes de grupos éster. Un tipo de grupo éster corresponde al producto de reacción del grupo ácido carboxílico de un ácido graso con un compuesto que tienen dos o más grupos hidroxilo. El segundo tipo de grupo éster está colgando de la cadena de ácido graso, estando unido a la cadena de ácido graso a través del átomo —O— del grupo éster, El grupo éster colgante se forma convenientemente mediante epoxidación del ácido graso (en el lugar de la insaturación carbono-carbono en la cadena del ácido graso), seguido de la reacción con un hidroxilácido o un precursor de hidroxilácido. El grupo éster colgante incluye al menos un grupo hidroxilo libre. Estos materiales se pueden representar mediante la estructura



en la que R representa el resto, después de la retirada de los grupo 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 discutió anteriormente. Cada enlace —R—O—C(O)— representa un grupo éster del primer tipo discutido 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 en la parte izquierda de la estructura se une a un átomo de carbono de la cadena de ácido graso. Los sustituyentes inertes en este contexto son los que no interfieren con la formación del material o su uso en la preparación de un poliuretano.

5. Un aceite de soja "soplado" como el descrito en las Solicitudes de Patente Publicadas de EE.UU. 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488.

6. Un aceite vegetal o grasa animal oligomerizada como se describe en el documento WO 06/116456. El aceite o grasa se oligomeriza mediante la epoxidación de algunos o todos los enlaces dobles carbono-carbono en el material de partida, y luego llevando a cabo una reacción de apertura del anillo en condiciones que promueven la oligomerización. Algunos grupos epóxido residuales permanecen a menudo en estos materiales. Un material de este tipo que tiene una funcionalidad hidroxilo de aproximadamente 4,4 y un peso molecular de aproximadamente 1100 está disponible de Cargill Inc. bajo la marca comercial BiOH.

7. Materiales de celulosa-lignina que contienen hidroxilo.

8. Almidones modificados que contienen hidroxilo.

En una realización preferida, la mezcla de polioles contiene al menos otro poliol de poliéter (es decir, además de los componentes (a) y (b)) que tiene una funcionalidad media de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo e 100 a 175. El otro poliol de poliéter puede ser, por ejemplo, un poliéter iniciado con sorbitol o iniciado con sacarosa. Ejemplos de poliéteres iniciados con sorbitol o iniciados con sacarosa que se pueden usar incluyen polioles Voranol® 360, Voranol® RN411, Voranol® RN490, Voranol® 370, Voranol® 446, Voranol® 520, Voranol® 550 y Voranol® 482, todos disponibles de Dow Chemical.

En otra realización preferida, la mezcla de polioles contiene también, además de los componentes (a) y (b), al menos otro poliol de poliéter que tiene una funcionalidad media de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175, y que no está iniciado con amina, y al menos un 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 de hidroxilo de 100 a 225. El otros poliol iniciado con amina puede estar iniciado con, por ejemplo, amoníaco, etilendiamina, hexametilendiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluendiamina (todos los isómeros). Se prefieren en este caso polioles iniciados con etilendiamina y toluendiamina. La mezcla de polioles puede contener de 2 a 50% en peso combinado de los componentes (a) y (b), de 20 a 80% 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 se esté iniciado con amina y que tenga una funcionalidad hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 500, preferiblemente de 200 a 500. Ejemplos específicos de mezclas de polioles como las que se acaban de describir incluyen una mezcla de 10 a 50% en peso combinado de los componentes (a) y (b), de 20 a 70% de un poliol de poliéter iniciado con sorbitol o sacarosa/glicerina que tiene una funcionalidad media de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo 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 u en peso equivalente de hidroxilo de 200 a 500.

Las mezclas de polioles descritas en esta memoria se pueden preparar preparando individualmente los polioles constituyentes, y luego mezclándolos juntos. De manera alternativa, se pueden preparar mezclas de polioles formando una mezcla de los compuestos iniciadores respectivos, y luego alcoxilando la mezcla iniciadora para formar la mezcla de polioles directamente. Se pueden usar también combinaciones de estas aproximaciones.

La composición formadora de poliuretano contiene al menos un poliisocianato orgánico. El poliisocianato orgánico o su mezcla contiene ventajosamente un valor medio de al menos 2,5 grupos isocianato por molécula, cuando se va a preparar la espuma rígida preferida. Una funcionalidad de 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 su mezcla tiene ventajosamente un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 130 a 200. Este es preferiblemente de 130 a 185 y más preferiblemente de 130 a 170. Esos valores de funcionalidad y peso equivalente no necesitan aplicarse con respecto a cualquier poliisocianato individual en una mezcla, con tal de que la mezcla como un todo cumpla estos valores.

Poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Se prefieren generalmente los poliisocianatos aromáticos. Ejemplos de poliisocianatos incluyen, por ejemplo, m-fenileno-diisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolueno-diisocianato (TDI), los diversos isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolueno-diisocianato, MDI hidrogenado (H₁₂ MDI), naftaleno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2-4-disocianato, 4,4'-bifenileno-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetano-diisocianato, polimetileno-polifenilisocianatos, polimetileno-polifenil-poliisocianatos hidrogenados, tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Poliisocianatos preferidos son los denominados productos de MDI polímeros, que son una mezcla de polimetileno-polifenileno-poliisocianatos en MDI monómero. Productos de MDI polímeros especialmente adecuados tienen un contenido de MDI libre de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 40% en peso. Dichos productos MDI polímeros están disponibles de The Dow Chemical Company bajo las marcas comerciales PAPI® y Voranate®.

Un poliisocianato especialmente preferido es un producto MDI polímero que tiene una funcionalidad de isocianato media de 2,6 a 3,3 grupos isocianato/molécula y un peso equivalente de isocianato de 130 a 170. Productos adecuados comercialmente disponibles de ese tipo incluyen PAPI™27, Voranate™ M229, Voranate™ 220, Voranate™ 290, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, todos de Dow Chemical.

Se pueden usar también prepolímeros y quasi-prepolímeros terminados con isocianato (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato sin reaccionar). 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 bien conocidos. Dicho prepolímero o quasi-prepolímero tiene preferiblemente una funcionalidad de isocianato de 2,5 a 3,6 y un peso equivalente de isocianato de 130 a 200, cuando se usa para preparar la espuma rígida preferida.

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 reactivos con isocianato en la composición formadora de poliuretano (incluyendo los contenidos por agentes de soplado reactivos con isocianato tales como agua) y multiplicando por 100. El agua se considera que tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula para fines de calcular el índice de isocianato. Un índice de isocianato preferido es de 90 a 4000 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 compuesto hidrocarbonado, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, dialquil-éter o un dialquil sustituido con flúor-éter, o una mezcla de dos o más de los mismos. Agentes de soplado de estos tipos incluyen propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobutano, isobuteno, ciclopentano, dimetil-éter, 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 un compuesto hidrocarbonado e hidrofluorocarbono. Se prefiere generalmente incluir agua en la formulación, además del agente de soplado físico.

- El agente o los agentes de soplado se usan preferiblemente en una cantidad suficiente tal que la formulación se cure para formar una espuma que tiene una densidad de moldeado 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 un compuesto hidrocarbonado o hidrofluorocarbono se usa convenientemente en una cantidad comprendida en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 35 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol o los polioliolos. El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como un gas de expansión. El agua se usa adecuadamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 1,5 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso del polioliol o los polioliolos.
- La composición formadora de poliuretano típicamente incluirá al menos un catalizador para la reacción del polioliol o los polioliolos y/o agua con el poliisocianato. Catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. Nº 4.390.645 y en el documento WO 02/079340. Catalizadores representativos incluyen compuestos de amina terciaria y de fosfina, quelatos de diversos metales, sales ácidas de metales 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 trivalente y pentavalente, Sb y Bi y carbonilos de metales de hierro y cobalto.
- Se prefieren generalmente los catalizadores de aminas terciarias. Entre los catalizadores de aminas terciarias están dimetilbencilamina (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-etil-amina, n-etil-morfolina, compuestos de N-alquil-dimetilamina tales como N-etil-N,N-dimetil-amina y N-cetil-N,N-dimetilamina, compuestos de N-alquil-morfolina tal como N-etil-morfolina y N-coco-morfolina. Otros catalizadores de aminas terciarias que son útiles incluyen los vendidos por Air Products bajo las marcas comerciales Dabco® NE1060, Dabco® NE1070, Dabco® NE500, Dabco® TMR-2, Dabco® TMR 30, Polycat® 1058, Polycat® 11, Polycat 15, Polycat® 33, Polycat® 41 y Dabco® MD45, y los vendidos por Huntsman bajo las marcas comerciales ZR 50 y ZR 70. Además, se pueden usar en esta memoria ciertos polioliolos iniciados con amina como materiales catalizadores, incluyendo los descritos en el documento WO 01/58976A. Se pueden usar mezclas de dos o más de los compuestos anteriores.
- El catalizador se usa en cantidades catalíticamente suficientes. Para los catalizadores de aminas terciarias preferidos, una cantidad de adecuada de los catalizadores es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 partes, especialmente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3 partes, de catalizador o catalizadores de aminas terciarias por 100 partes en peso del polioliol o los polioliolos.
- La composición formadora de poliuretano contiene también preferiblemente al menos un tensioactivo, que ayuda a estabilizar las celdas de la composición a medida que el gas evoluciona para formar burbujas y expandir la espuma. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen sales de metales alcalinos y aminas de ácidos grasos tales como oleato sódico, estearato sódico, ricinoleatos sódicos, oleato de dietanolamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de metales alcalinos y de aminas de ácidos sulfónicos tales como ácido didecilsulfónico y ácido dinaftilmetanodisulfónico; ácido ricinoleico; polímeros o copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos; alquifenoles 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 de ácido ricinoleico; aceite rojo turco: aceite de cacahuete; parafinas; alcoholes grasos; dimetil-polisiloxanos y acrilatos oligómeros con grupos laterales de polioxialquileno y fluoroalcano. Estos tensioactivos se usan generalmente en una cantidad de 0,01 a 6 partes en peso basado en 100 partes en peso del polioliol.
- Los tensioactivos de organosiliconas son generalmente los tipos preferidos. Se encuentran comercialmente disponibles una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona, incluyendo los vendidos por Goldschmidt bajo el nombre de Tegostab® (tales como 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 diversos productos tensioactivos comercialmente disponibles de Air Products and Chemicals, tales como tensioactivos DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 y DC-5098.
- Además de los ingredientes anteriores, la composición formadora de poliuretano puede incluir diversos componentes auxiliares tales como cargas, colorantes, enmascaradores de olor, retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizadores de UV, agentes antiestáticos y modificadores de viscosidad.
- Ejemplos de retardantes de llama adecuados incluyen compuestos de fósforo, compuestos que contienen halógenos y melamina.
- Ejemplos de cargas y pigmentos incluyen carbonato cálcico, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas, espuma de poliuretano rígida reciclada y negro de carbono.

Ejemplos de estabilizadores de UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutil-tiocarbamato de zinc, 2,6-diterciariobutilcatecol, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas y fosfitos.

5 Excepto para las cargas, los aditivos anteriores se usan generalmente en cantidades pequeñas. Cada uno puede constituir de 0,01 por ciento al 3 por ciento del peso total de la formulación de poliuretano. Las cargas se pueden usar en cantidades tan altas como 50% del peso total de la formulación de poliuretano.

10 La composición formadora de poliuretano se prepara reuniendo los diversos componentes en condiciones tales que el poliol o los polioles y el isocianato o los isocianatos reaccionan, el agente de soplado genera un gas y al composición se expande u se cura. Todos los componentes (o cualquiera de sus subcombinaciones) excepto el poliiisocianato se pueden mezclar previamente en una composición de poliol formulada si se desea, que luego se mezcla con el poliiisocianato cuando se va a preparar la espuma. Los componentes se pueden precalentar si se desea, pero esto no es usualmente necesario, y los componentes se pueden reunir a temperatura aproximadamente ambiente (~22°C) para llevar a cabo la reacción. Usualmente no es necesario aplicar calor a la composición para realizar el curado, pero esto se puede hacer si se desea también.

15 La invención es particularmente útil en aplicaciones denominadas de “vertido in situ”, en las que la composición formadora de poliuretano se dispensa en una cavidad y forma una espuma dentro de la cavidad para rellenarla y proporcionar cualidades estructurales y/o de aislamiento térmico a un montaje. La nomenclatura “vertido in situ” se refiere al hecho de que la espuma se origina en el lugar donde se necesita, en lugar de ser originada en una etapa y más tarde montada en el lugar en una etapa de fabricación separada. Los procedimientos de vertido in situ se usan comúnmente para preparar productos electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores, y enfriadores y productos similares que tienen paredes que contienen una espuma de aislamiento térmico. La presencia del poliol iniciado con amina en la composición formadora de poliuretano tiende a proporcionar a la formulación una buena fluidez y tiempos de desmoldeo cortos, mientras que a su vez produce una espuma de bajo factor k.

20 Las paredes de los electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores y enfriadores se aíslan más convenientemente según la invención montando en primer lugar una carcasa exterior y un forro interior juntos, de manera que se forme una cavidad entre la carcasa y el forro interior. La cavidad define el espacio que va a ser aislado así como las dimensiones y forma de la espuma que se produce. Típicamente, la carcasa y el forro interior están unidos entre sí de algún modo, tal como por soldadura, unión por fusión o mediante el uso de algún adhesivo (o alguna combinación de estos) antes de introducir la formulación de la espuma. La carcasa y el forro interior pueden estar soportados o mantenidos en posiciones relativas correctas usando un portapiezas u otro aparato. Se proporcionan una o más entradas a la cavidad, a través de las cuales se puede introducir la formulación de la espuma. Usualmente, se proporcionan una o más salidas para permitir que el aire en la cavidad escape a medida que se rellena dicha cavidad con la formulación de la espuma y la formulación de la espuma se expande.

25 Los materiales de construcción de la carcasa y el forro interior no son particularmente críticos, con tal de que puedan resistir a las condiciones de las reacciones de curado y expansión de la formulación de la espuma. En la mayoría de los casos, los materiales de construcción se seleccionarán con respecto a características de rendimiento específicas que se desean en el producto final. Metales tales como acero son comúnmente usando como la carcasa, particularmente en electrodomésticos más grandes tales como congeladores o frigoríficos. Los plásticos tales como policarbonatos, resinas de polipropileno, polietileno –estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o poliestireno de alto impacto se usan más a menudo en electrodomésticos más pequeños (tales como enfriadores) o en aquéllos en los que el peso es importante. El forro interior puede ser un metal, pero es más típicamente un plástico como el que se acaba de describir.

30 La formulación de la espuma luego se introduce dentro de la cavidad. Los diversos componentes de la formulación de la espuma se mezcla entre sí y la mezcla se introduce rápidamente en la cavidad, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es común mezclar previamente el poliol o los polioles junto con el agua y el agente de soplado (y a menudo también un catalizador y/o un tensioactivo) para producir un poliol formulado. El poliol formulado se puede almacenar hasta el momento de preparar la espuma, momento en el que se mezcla con el poliiisocianato y se introduce en la cavidad. Usualmente, no se requiere calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, ni usualmente se requiere calentar la formulación dentro de la cavidad para realizar el curado, aunque cualquiera o ambas de estas etapas se pueden llevar a cabo si se desea. La carcasa y el forro interior pueden actuar como un disipador térmico en algunos casos y retirar el calor procedente de la formulación de la espuma que está reaccionando. Si es necesario, la carcasa y/o el forro interior se pueden calentar algo (tal como hasta 50°C y más típicamente 35-40°C) para reducir este efecto de disipación de calor, o para realizar el curado.

35 Se introduce suficiente formulación de espuma de manera que, después de que se haya expandido, la espuma resultante rellene aquellas partes de la cavidad en las que se desea que haya espuma. Más típicamente, esencialmente toda la cavidad se rellena con espuma. Generalmente, se prefiere “sobreempaquetar” la cavidad ligeramente, introduciendo más formulación de espuma que la mínimamente necesaria para rellenar la cavidad, por lo que aumenta la densidad de la espuma ligeramente. El sobreempaquetamiento proporciona beneficios tales como mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el periodo que sigue al desmoldeo. Generalmente, la

cavidad se sobreempaqueta de 4 a 20% en peso. La densidad final de la espuma para la mayoría de las aplicaciones de electrodomésticos está preferiblemente comprendida en el intervalo de 28 a 40 kg/m³.

Después de que la formulación de la espuma se ha expandido y curado suficientemente para ser dimensionalmente estable, el montaje resultante se puede "desmoldar" retirándolo del portapiezas u otro soporte que se use para mantener la carcasa y el forro interior en sus posiciones relativas correctas. Los tiempos de desmoldeo cortos son importantes para la industria de los electrodomésticos, ya que tiempos de desmoldeo más cortos permiten que se preparen más partes por unidad de tiempo en una pieza dada del equipo de fabricación.

Los tiempos de desmoldeo se pueden evaluar como sigue: se acondiciona un molde "jumbo" Brett de 28 litros recubierto con un agente de liberación a una temperatura de 45°C. Se inyectan en el molde 896 g ± 4 g de una formulación de espuma para 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 un tiempo adicional de 24 horas, se vuelve a medir el espesor de la espuma. La diferencia entre el espesor después de 24 horas y el espesor inicial es una indicación de la expansión de post-desmoldeo de la espuma, lo cual a su vez es una indicación de si la espuma está adecuadamente curada en el momento en que fue desmoldeada. Una expansión de post-desmoldeo de no más de 4 mm en este ensayo indica generalmente que la espuma se ha curado adecuadamente. El ensayo se puede repetir si es necesario 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, y se pueden conseguir tiempos de desmoldeo de menos de 4 minutos.

Como se mencionó, la fluidez es otra característica importante de la formulación de la espuma. Para los propósitos de esta invención, la fluidez se evalúa usando un molde "Brett" rectangular, que tienen las dimensiones de 200 cm x 20 cm x 5 cm. Se forma la composición formadora de poliuretano, e inmediatamente se inyecta en el molde Brett, el cual está orientado verticalmente (es decir, verticalmente orientado en la dirección de 200 cm), y se precalienta a 45 ± 5°C. Se permite que la composición se expanda en contra de su propio peso y se cure dentro del molde. La cantidad de composición formadora de poliuretano se selecciona de manera que la espuma resultante rellene justo el molde. La densidad de la espuma resultante luego se mide y se compara con la densidad de una espuma de subida libre preparada a partir de la misma formulación (inyectando a la formulación en una bolsa de plástico o una caja de cartón abierta donde se expande libremente vertical y horizontalmente frente a la presión atmosférica). La relación del densidad de la espuma del molde Brett a la densidad de subida libre se considera que representa el "índice de fluidez" de la formulación. Con esta invención, los valores de índice de fluidez están típicamente por debajo de 1,8 y son preferiblemente de 1,2 a 1,5.

La espuma de poliuretano presenta ventajosamente un bajo factor k. El factor k de una espuma puede depender de diversas variables, de las cuales la densidad es una variable importante. Para muchas aplicaciones, una espuma de poliuretano rígida que tiene una densidad de 28,8 a 40 kg/m³ presenta una buena combinación de propiedades físicas, estabilidad y coste. La espuma según la invención, que tiene una densidad dentro de ese intervalo, presenta preferiblemente un factor k a 10°C no superior a 22, preferiblemente no superior a 20, y más preferiblemente no superior a 19,5 mW/m²·K. Una espuma de densidad más alta puede presentar un factor k algo más alto.

Además de las espumas para electrodomésticos y aislamiento térmico descritas anteriormente, la invención es también útil para producir espumas de amortiguación de ruido de vehículos, una o más capas de un tablero estratificado, aislamiento de tuberías y otros productos de espuma. La invención es de especial interés cuando se quiere un curado rápido, y/o se requieren buenas propiedades de aislamiento térmico en la espuma.

Si se desea, el procedimiento de la invención se puede poner en práctica junto los métodos de inyección asistida con vacío (VAI) descritos, por ejemplo, en el documento WO 07/058793, en el que la mezcla de reacción se inyecta en una cavidad de un molde cerrado que está a una presión reducida. En el procedimiento de VAI, la presión de moldeo se reduce a 30-95 kPa, preferiblemente a 40-90 kPa e incluso más preferiblemente a 50-85 kPa, antes o inmediatamente después de que la composición formadora de espuma se cargue en el molde. Además, el factor de empaquetamiento (relación de la densidad de la espuma moldeada dividida por su densidad de subida libre) debe ser de 1,03 a 1,9.

Una viscosidad de formulación más alta resulta a menudo beneficiosa en el procedimiento de VAI, ya que la viscosidad más alta ayuda a evitar que las celdas se rompan o colapsen hasta que la formulación de la espuma se ha curado. Por lo tanto, se prefiere un polioliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) según la invención que tiene una viscosidad de al menos 10 Pa.s a 50°C. El polioliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) tiene más preferiblemente una viscosidad de al menos 25 o al menos 40 a 50°C. La viscosidad del polioliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) puede ser tan alta como 100 Pa.s a 50°C. La viscosidad del polioliol iniciado con ciclohexanodiamina puede ser de 5 a 25 a 50°C.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

Preparación de polioles

5 Se añaden 28 moles de metileno-bis(ciclohexilamina) a un recipiente de reacción bajo nitrógeno. El recipiente y su contenido se calientan a 125°C, y se alimentan en él 85 moles de óxido de propileno. Se permite digerir la mezcla de reacción a 125°C durante 4 horas, momento en el que se añaden 82 g de una solución de hidróxido potásico al 45% en peso. El agua luego se retira en vacío y se alimentan en el reactor 72 moles de óxido de propileno. Se deja digerir nuevamente la mezcla de reacción durante 4 horas a 125°C, y después de dicho tiempo se añade una solución de ácido acético. El producto de polioliol iniciado con metileno-bis(ciclohexilamina) tiene un número de hidroxilo de 415 mg de KOH/g y una viscosidad de 73 Pa.s a 50°C.

10 Se añaden a un recipiente de reacción bajo nitrógeno 12,8 moles de una mezcla de los isómeros 1,3 y 1,4 de bis(aminometil)ciclohexano. El recipiente y su contenido se calientan a 140°C, y se alimentan 38,9 moles de óxido de propileno. Se deja digerir la mezcla de reacción a 140°C durante 30 minutos, momento en el que se reduce la temperatura a 135°C y se añaden 33,3 g de una solución de hidróxido potásico al 45% en peso. El agua luego se retira bajo vacío y se alimentan en el reactor 32,6 moles de óxido de propileno. Se deja digerir nuevamente la mezcla de reacción durante 1 hora a 135°C, y después de dicho tiempo se añade una solución de ácido acético. El producto polioliol tiene un número de hidroxilo de 433 mg de KOH/g y una viscosidad de 11,8 Pa.s a 50°C,

15 Se añaden a un recipiente de reacción bajo nitrógeno 38 moles de una mezcla de la 1,2-ciclohexanodiamina. El recipiente y su contenido se calientan a 125°C y se alimentan 113 moles de óxido de propileno. La mezcla de reacción se deja digerir a 125°C durante 2 horas, momento en el que se añaden 89,4 g de una solución de hidróxido potásico al 45% en peso. Luego se retira el agua en vacío, se reduce la temperatura a 115°C y se alimentan 95 moles de óxido de propileno en el reactor. La mezcla de reacción se dejar digerir de nuevo durante 2 horas a 115°C, y después de dicho tiempo se añade una solución de ácido acético. El producto polioliol tiene un número de hidroxilo de 478 mg de KOH/g y una viscosidad de 7,17 Pa.s a 50°C.

Ejemplo 1 y Muestras Comparativas A y B

25 Se producen espumas de poliuretano rígidas a partir de los componentes descritos en la Tabla 1. Se realiza el tratamiento de la espuma usando una máquina de alta presión Hi Tech CS-50 que opera a un rendimiento de 175-225 g/s. La formulación de la espuma se inyecta en una bolsa (para medir la densidad de subida libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes antes del mezclamiento son ~ 21°C.

30 Se miden los tiempos de la crema, del gel y de libre pegado para cada una de las mezclas de reacción. Se miden la densidad de subida libre y la densidad de relleno mínimo y se calcula el índice de fluidez para estos valores. Se mide también la resistencia a la compresión en las muestras de espuma.

35 Se mide el factor k a 10°C en muestras de 20 x 2,5 x 2,5 cm usando un dispositivo Laser Comp Fox 200, con una temperatura de la placa fría superior de -3°C y una temperatura de la placa caliente inferior de 23°C. Se mide el factor k a 24°C de la misma manera, con una temperatura de la placa fría superior de 10°C y una temperatura de la placa caliente inferior de 38°C. Se mide la expansión de post-desmoldeo en espumas de molde jumbo Brett a tiempos de desmoldeo de 4,6 y 7 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Partes en peso		
	A*	B*	1
Poliol iniciado con sorbitol ¹	57	40,1	40,1
Toluendiamina propoxilada ²	15,6	16	16
Poliol iniciado con metileno-bis(ciclohexano) ³	0	20	20
Poliol iniciado con bis(aminometil)ciclohexano ⁴	0	0	11
Poliol iniciado con etilendiamina ⁵	11	11	0
Poli(óxido de propileno)diol ⁶	10	7,4	7,4
Agua	2,4	2	2
Tensioactivo de silicona	2	2	2
Catalizadores de amina	2	1,5	1,5

Componente	Partes en peso		
	A*	B*	1
Ciclopentano	14	18	18
MDI polímero ⁷ (índice)	155(113)	155(133)	155(113)
Resultados de los ensayos			
Tiempo de la crema, s	4	4	4
Tiempo del gel, s	36	34	36
Tiempo de libre pegado, s	53	45	53
Densidad de subida libre, kg/m ³	21,98	21,87	21,48
Densidad de relleno mínimo, Kg/m ³	31,50	30,70	31,51
Índice de fluidez	1,433	1,404	1,467
Resistencia a la compresión correlacionada con la densidad de 32 kg/m ³	119,65	96,2	101,64
Factor k, 10°C	19,04	19,05	19,11
Factor k, 24°C	20,25	20,21	20,18
Expansión de post-desmoldeo, tiempo de curado de 7 minutos, mm	1,60	1,12	0,77
Expansión de post-desmoldeo, tiempo de curado de 6 minutos, mm	2,42	2,53	1,34
Expansión de post-desmoldeo, tiempo de curado de 4 minutos, mm	4,70	3,57	2,81

¹Un poli(óxido de propileno) 6,0 funcional que tiene un número de hidroxilo de 482, comercialmente disponible como polioliol Voranol® RN 482 de Dow Chemical. ²Un aducto de toluendiamina y óxido de propileno que tiene un número de hidroxilo de 440 y una funcionalidad hidroxilo de aproximadamente 4,0. ^{3,4}Véase la preparación de la sección de poliols. ⁵Un poli(óxido de propileno) iniciado con eltiendiamina que tiene un número de hidroxilo de 500. ⁶Un poli(óxido de propileno)diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 400. ⁷MDI polímero Voranate™ M229, disponible de Dow Chemical.

Los resultados en la Tabla 1 muestran que todas las tres formulaciones de espuma tienen tiempos de crema, gel y libre de pegado comparables y producen espumas que son muy similares en densidad, índice de fluidez y factor k. Sin embargo, el ejemplo de espuma 1 muestra una expansión de post-desmoldeo significativamente mejor que cualquiera de las comparativas, lo que indica que esta formulación se cura más rápidamente que las otras y produce de este modo una espuma dimensionalmente más estable. A un tiempo de desmoldeo de cuatro minutos, la muestra comparativa A es demasiado inestable dimensionalmente, y la muestra comparativa B está en el límite, de manera que se necesitan tiempos de desmoldeo más largos para esas formulaciones de espuma. El ejemplo 1 muestra muy poca inestabilidad dimensional y se puede desmoldear fácilmente después de sólo cuatro minutos.

Ejemplo 2 y muestra comparativa C

Se producen espumas de poliuretano rígidas a partir de los componentes descritos en la Tabla 2, de la misma manera que como se describe en el Ejemplo 1, y se ensaya como se describe para el ejemplo previo. Los resultados se describen en la Tabla 2. Los datos para la muestra comparativa A se repiten en la Tabla 2 para comparación.

Tabla 2

Componente	Partes en peso		
	A*	C*	2
Poliol iniciado con sorbitol ¹	57	40,1	40,1
Toluendiamina propoxilada ²	15,6	16	16
Poliol iniciado con 1,2-ciclohexano-diamina ³	0	20	20
Poliol iniciado con bis(aminometil)ciclohexano ⁴	0	0	11
Poliol iniciado con etilendiamina ⁵	11	11	0
Poli(óxido de propileno)diol ⁶	10	7,4	7,4
Agua	2,4	2	2
Tensioactivo de silicona	2	2	2
Catalizadores de amina	2	1,5	1,5
Ciclopentano	14	18	18
MDI polímero ⁷ (índice)	155(113)	155(133)	155(113)
Resultados de los ensayos			
Tiempo de la crema, s	4	4	4
Tiempo del gel, s	36	31	32
Tiempo de libre pegado, s	53	44	38
Densidad de subida libre, kg/m ³	21,98	22,10	21,99
Densidad de relleno mínimo, Kg/m ³	31,50	32,91	32,56
Índice de fluidez	1,433	1,489	1,481
Resistencia a la compresión correlacionada con la densidad de 32 kg/m ³	119,65	94,81	96,75
Factor k, 10°C	19,04	18,80	18,82
Factor k, 24°C	20,25	19,87	19,84
Expansión de post-desmoldeo, tiempo de curado de 7 minutos, mm	1,60	1,10	0,77
Expansión de post-desmoldeo, tiempo de curado de 6 minutos, mm	2,42	1,90	1,30
Expansión de post-desmoldeo, tiempo de curado de 4 minutos, mm	4,70	3,50	3,40

¹Un poli(óxido de propileno) 6,0 funcional que tiene un número de hidroxilo de 482, comercialmente disponible como poliol Voranol® RN 482 de Dow Chemical. ²Un aducto de toluendiamina y óxido de propileno que tiene un número de hidroxilo de 440 y una funcionalidad hidroxilo de aproximadamente 4,0. ^{3,4}Véase la preparación de la sección de polioles. ⁵Un poli(óxido de propileno) iniciado con etilendiamina que tiene un número de hidroxilo de 500. ⁶Un poli(óxido de propileno)diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 400. ⁷MDI polímero Voranate™ M229, disponible de Dow Chemical.

5 Los resultados en la Tabla 2 muestran tendencias similares a los datos en el Ejemplo 1. Todas las tres formulaciones de espuma tienen tiempos de crema, gel y libre de pegajosidad comparables, y producen espumas que son muy similares en densidad, índice de fluidez y factor k. Sin embargo, el ejemplo de espuma 2 muestra una expansión de postdesmoldeo significativamente mejor que cualquiera de las comparativas, lo que indica que esta formulación se cura más rápidamente que las otras y, de este modo, produce una espuma dimensionalmente más estable.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una mezcla de polioles que comprende (a) al menos un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxilo media mayor que 3,0 a 4,0, que es un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄ con un 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, y (b) al menos uno de (b)(i) y (b)(ii), en el que (b)(i) es al menos un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxilo media mayor que 3,0 a 4,0, que es un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄ con un compuesto iniciador de metileno-bis(ciclohexilamina) y (b)(ii) es al menos un poliol iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxilo media mayor que 3,0 a 4,0, que es el producto de reacción de al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄ con un compuesto de 1,2-, 1,3- y/o 1,4-diaminociclohexano, en el que cada uno de los componentes (a) y (b) constituye al menos el 0,5 por ciento en peso de los polioles en la mezcla de polioles, y los componentes (a) y (b) constituyen juntos al menos el dos por ciento en peso de los polioles en la mezcla de polioles.
- 10 2.- La mezcla de polioles de la reivindicación 1, en la que el componente (a) y el componente (b) tiene cada uno una funcionalidad hidroxilo de 3,3 a 4,0 y un peso equivalente hidroxilo de 75 a 560.
- 15 3.- La mezcla de polioles en la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto iniciador de metileno-bis(ciclohexilamina) es 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).
- 20 4.- La mezcla de polioles de la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el compuesto de 1,3- y/o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano es 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, o una mezcla de 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano.
- 5 5.- La mezcla de polioles de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la 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.- La mezcla de polioles de cualquier reivindicación precedente, que contiene además al menos un poliol de poliéter que tiene una funcionalidad hidroxilo de 4,5 a 7 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175.
- 30 7.- La mezcla de polioles de la reivindicación 6, que contiene además al menos un poliol iniciado con amina adicional que tiene una funcionalidad hidroxilo media de 2,0 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 225.
- 8.- El poliol de la reivindicación 7, que contiene además al menos un poliol no iniciado con amina adicional que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 500.
- 9.- El poliol de la reivindicación 7, en el que el poliol iniciado con amina adicional incluye un poliol iniciado con toluendiamina.
- 10.- Un procedimiento para preparar un poliuretano, que comprende poner en contacto la mezcla de polioles de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con al menos un poliisocianato en condiciones tales que la mezcla de polioles reaccione con el poliisocianato para formar un poliuretano.
- 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, que es un procedimiento de inyección asistida con vacío.
- 35 12.- Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano rígida, que comprende
- a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos
- 1) una mezcla de polioles de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;
- 2) al menos un agente de soplado físico de un compuesto hidrocarbonado, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, dialquil-éter, o dialquil sustituido con flúor-éter; y
- 40 3) al menos un poliisocianato; y
- b) someter la mezcla reactiva a condiciones tales que la mezcla de reacción se expanda y se cure para formar una espuma de poliuretano rígida.
- 13.- Una espuma de poliuretano rígida hecha según el procedimiento de la reivindicación 10.