

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 478**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2011 E 11757315 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2622001**

54 Título: **Poliésteres aromáticos de alta funcionalidad, mezclas de polioles que comprenden los mismos y productos resultantes de los mismos**

30 Prioridad:

29.09.2010 IT MI20101782

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

31.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JIMENEZ, JORGE;
BAE, WOO-SUNG;
LISTA, GIUSEPPE Y.;
GELFER, MIKHAIL Y.;
PARENTI, VANNI y
KRAMER, HANS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 572 478 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

Poliésteres aromáticos de alta funcionalidad, mezclas de polioles que comprenden los mismos y productos resultantes de los mismos

5 La presente invención se refiere generalmente a ciertos poliéster polioles adecuados para mezclar con otros polioles u otros materiales mutuamente compatibles con los poliéster polioles para obtener productos de poliuretano y poliisocianurato.

El uso de un poliol en la preparación de poliuretanos por reacción del poliol con un poliisocianato en presencia de un catalizador y opcionalmente otros ingredientes es bien conocido. Los poliéster polioles aromáticos son un tipo de poliol ampliamente usado en la fabricación de espumas y resinas de poliuretano y poliuretano-poliisocianurato.

10 Los poliéster polioles aromáticos son atractivos en la preparación de productos de poliuretano, ya que tienden a ser de bajo coste y son adaptables para muchas aplicaciones de uso final donde los productos tienen buenas propiedades. Una clase de poliéster polioles aromáticos ampliamente usados es un poliol producido por esterificación de ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico con un alcohol polihidroxilado alifático, por ejemplo, dietilenglicol. Este tipo de poliéster poliol es capaz de reaccionar con isocianatos orgánicos para producir, por ejemplo, revestimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros ("materiales CASE", por sus siglas en inglés), que pueden tener características excelentes, tales como resistencia a la tracción, adhesión, y resistencia a la abrasión. Tales poliéster polioles aromáticos también se pueden usar en formulaciones para la producción de espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato.

20 Un problema encontrado generalmente cuando se usan poliéster polioles aromáticos, es que tienen generalmente baja funcionalidad, esto es, una funcionalidad cercana a 2. Esta baja funcionalidad tiene generalmente un impacto negativo sobre la resistencia compresiva verde y la resistencia compresiva. El uso de glicoles de alta funcionalidad tales como glicerina o pentaeritritol se puede usar para aumentar la funcionalidad del poliéster poliol. Sin embargo, esta funcionalidad aumentada es típicamente a costa de un aumento significativo en viscosidad.

25 Con un énfasis aumentado en el uso de agentes de soplado que no consuman el ozono, tales como hidrocarburos, un inconveniente adicional de los poliéster polioles de base aromática en las formulaciones es que conducen generalmente a una baja compatibilidad con los hidrocarburos. Los esfuerzos para aumentar la compatibilidad con los hidrocarburos incluyen modificaciones del poliéster, tales como la incorporación de ácidos grasos. Aunque la incorporación de ácidos grasos en el poliéster conduce a mejoras significativas en compatibilidad, tales modificaciones son típicamente a costa de la funcionalidad del poliéster o a costa del retardo de llama.

30 Por tanto, hay una necesidad de poliéster polioles que tengan una buena compatibilidad con los hidrocarburos, que sean económicos de producir y que puedan ser convertidos en espumas celulares y otros materiales CASE que tengan excelentes propiedades. Es deseable además tener un poliéster poliol aromático que tenga baja viscosidad, buena compatibilidad con los hidrocarburos, y, en base al contenido aromático, se pueda usar en la producción de productos de poliuretano para cumplir con las normas del retardo de llama.

35 La presente invención describe una nueva clase de poliéster polioles aromáticos que tienen una funcionalidad media de aproximadamente 2,4 a 3, que comprenden el producto de reacción de interesterificación de ácido tereftálico y al menos un poliéster poliol que tiene una funcionalidad nominal de 3 a 4. En un aspecto, la invención se refiere a un método para preparar un poliéster poliol que comprende hacer reaccionar en una síntesis de un solo paso al menos:

A) un componente aromático que comprende 80 por ciento en moles o más de ácido tereftálico;

40 B) al menos un poliéster poliol que tiene una funcionalidad nominal mayor que 2 y menor que o igual a 4, un peso molecular de 250 a 1.000, y tiene un contenido de polioxipropileno de al menos 70% en peso del poliol; y

C) al menos un glicol distinto a B que tiene un peso molecular de 60 a 250;

45 en donde A, B y C están presentes en la reacción en una base en tanto por ciento en peso de 20 a 60 por ciento en peso de A); 15 a 70 por ciento en peso de B); y 10 a 50 por ciento en peso de C), en donde la funcionalidad del poliol es de 2,4 a 3,0.

En una realización adicional, la invención es una espuma de poliuretano y poliuretano/poliisocianurato celular preparada usando tales poliéster polioles aromáticos.

50 Los poliéster polioles aromáticos formados por el método de la presente invención pueden ser mezclados fácilmente con polioles de la técnica anterior, si se desea, y también con diversos aditivos usados convencionalmente en la formulación de mezclas prepoliméricas de resinas.

Las mezclas de polioles son particularmente útiles en formulaciones de polioles para preparar espumas rígidas en electrodomésticos. Estas mezclas comprenden de 10 a 40 por ciento en peso de un poliéster poliol aromático descrito anteriormente, y el resto es al menos un segundo poliol, en donde el segundo poliol es un poliéster poliol, un

poliéster polioliol o una combinación de los mismos que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 2.000.

Otro aspecto de la invención proporciona una mezcla de polioles para producir una espuma aislante para aplicaciones de construcción, particularmente paneles para la construcción. Estas mezclas comprenderán generalmente de 10 a 90 por ciento en peso de un poliéster polioliol aromático descrito anteriormente, y el resto es al menos un segundo polioliol, en donde el segundo polioliol es un poliéter polioliol, un poliéster polioliol o una combinación de los mismos que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 10.000.

En otro aspecto la invención proporciona un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano rígida, que comprende

a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos

1) un poliéster formado por el método de la reivindicación 1 o una mezcla del mismo con al menos un otro polioliol,

a condición de que tal mezcla contenga al menos 10 por ciento en peso del poliéster

2) un poliisocianato,

3) al menos un agente de soplado físico de hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, éter dialquílico o éter dialquílico sustituido con flúor;

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

Los poliéster polioles aromáticos formados por el método de la presente invención se preparan a partir de una mezcla de reacción que comprende al menos A) ácido tereftálico; B) al menos un poliéter polioliol, en donde el poliéter polioliol tiene una funcionalidad mayor que 2 y menor que o igual a 4 y tiene un contenido de polioxipropileno de al menos 70 % en peso del polioliol; y C) al menos un componente de glicol distinto a B) que tiene un peso molecular de 60 a 250. Se encontró que los poliésteres formados por el método de la presente invención se pueden usar para producir espumas de poliuretano que tienen buena resistencia verde. Se encontró también que tal poliéster tiene buena compatibilidad con otros poliéter polioles y con agentes de soplado de hidrocarburos. El término "resistencia verde" denota la integridad básica y resistencia de la espuma en el desmoldeo, denominado también expansión de desmoldeo.

El componente aromático (componente A) de los presentes poliéster polioles deriva principalmente de ácido tereftálico. El componente de ácido tereftálico comprenderá generalmente 80 por ciento en moles o más del contenido aromático. En realizaciones adicionales, el ácido tereftálico comprenderá 85 por ciento en moles o más del componente aromático. En otra realización, el ácido tereftálico comprenderá 90 por ciento en moles o más del componente aromático para preparar el poliéster polioliol aromático. En otra realización el contenido aromático comprende más que 95 por ciento en moles de ácido tereftálico. En otra realización el contenido aromático deriva esencialmente de ácido tereftálico. Aunque los poliéster polioles se pueden preparar a partir de ácido tereftálico sustancialmente puro, se pueden usar ingredientes más complejos, tales como la corriente lateral, los residuos de desecho o desperdicios de la fabricación de ácido tereftálico. Se pueden usar materiales reciclados que pueden ser escindidos en ácido tereftálico y dietilenglicol, tales como los productos de digestión del poli(tereftalato de etileno).

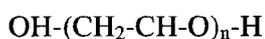
El componente A) comprenderá generalmente de 20 a 60% en peso de la mezcla de reacción. En una realización adicional, el componente A) comprende 25% en peso o más de la mezcla de reacción. En una realización adicional, el componente A) comprende 55% en peso o menos de la mezcla de reacción. El poliéter polioliol incluye los obtenidos por la alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (iniciadores) con un óxido de alquilenos C₂ a C₄, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de tetrametileno o una combinación de dos o más de los mismos. El poliéter polioliol contendrá generalmente más que 70% en peso de unidades oxialquilenas derivadas de unidades óxido de propileno (PO), y preferiblemente al menos 75% en peso de unidades oxialquilenas derivadas de PO. En otras realizaciones el polioliol contendrá más que 80% en peso de unidades oxialquilenas derivadas de PO, y en una realización adicional, 85% en peso o más de las unidades de oxialquilenas derivadas de PO. En algunas realizaciones, el óxido de propileno será el único óxido de alquilenos usado en la producción del polioliol. Cuando se usa un óxido de alquilenos distinto a PO, se prefiere que el óxido de alquilenos adicional, tal como óxido de etileno o butileno, se alimente como co-alimentación con el PO o se alimente como bloque interno. La catálisis para esta polimerización de óxidos de alquilenos puede ser aniónica o bien catiónica, con catalizadores tales como hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o compuesto de fosfazenio cuaternario. En el caso de catalizadores alcalinos, estos catalizadores alcalinos preferiblemente se retiran del polioliol al final de la producción mediante una etapa de acabado apropiada, tal como coalescencia, separación con silicato de magnesio o neutralización con ácidos. El polioliol basado en poli(óxido de propileno) tiene generalmente un peso molecular de 250 a 1.000. En una realización, el peso molecular es 260 o mayor. En una realización adicional el peso molecular es menor que 800, o incluso menor que 600. En una realización adicional el peso molecular es menor que 500.

Los iniciadores para la producción del componente B tienen una funcionalidad mayor que 2 a menos que o igual a 4; esto es, contienen más que 2 y hasta 4 hidrógenos activos. Tal como se emplea en la presente memoria, a menos que se indique otra cosa, la funcionalidad se refiere a la funcionalidad nominal. Ejemplos no limitantes de tales iniciadores incluyen, por ejemplo, glicerol, trimetilpropano, etilendiamina y aminoalcoholes, tales como etanolamina. En una realización adicional el iniciador para el poliéster contiene 3 átomos de hidrógeno activos.

El polioliol basado en poli(óxido de propileno) comprende generalmente de 10 a 70 por ciento en peso de la mezcla de reacción. En una realización adicional el polioliol basado en poli(óxido de propileno) comprenderá de 10 a 60 por ciento en peso de la mezcla de reacción. En otra realización, el polioliol basado en poli(óxido de propileno) comprenderá menos que 50 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

Además del componente aromático A) y el componente de polioliol basado en poli(óxido de propileno) B), la mezcla de reacción para producir el poliéster polioliol contiene uno o más glicoles que tienen un peso molecular de 60 a 250 (componente C)) que es diferente del componente B). Tal glicol, o mezcla de glicoles, tendrá generalmente una funcionalidad nominal de 2 a 3. Aunque el componente C) puede tener un glicol con una funcionalidad mayor que 3, para evitar un aumento en la viscosidad del material, se prefiere generalmente que la funcionalidad de tal mezcla de glicoles que comprenden el componente C) sea 3 o menos.

En una realización, glicoles de funcionalidad 2 del componente C) se pueden representar por la fórmula:



I

(Fórmula I)

R

donde R es hidrógeno o un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y n se selecciona para dar un peso molecular de 250 o menos. En realizaciones adicionales n se selecciona para dar un peso molecular menor que 200. En una realización adicional, R es hidrógeno. Ejemplos no limitantes de diglicoles que se pueden usar en la presente invención incluyen etilenglicol, dietilenglicol y otros polietilenglicoles, propilenglicol, dipropilenglicol, etc. Los glicoles de funcionalidad tres incluyen, por ejemplo, glicerina y trimetilpropano. En una realización, el componente de glicol C) contendrá una combinación de 2 o más glicoles. Ejemplos de tales combinaciones incluyen glicerol y dietilenglicol; dietilenglicol y un polietilenglicol, en donde el polietilenglicol tiene un peso molecular mayor que 150.

El componente C) comprenderá generalmente más que 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción y generalmente menos que 50 por ciento en peso de la mezcla de reacción para preparar el poliéster. En otra realización, el componente de glicol comprenderá más que 15 por ciento en peso de la mezcla de reacción. En una realización adicional, el componente de glicol será menos que 45 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

Se cree que la inclusión de los componentes A), B) y C) en una síntesis de un solo paso permite una reacción aleatoria del componente aromático con el poliéster polioliol y el glicol. En base a los componentes en la preparación del poliéster, el poliéster tendrá una funcionalidad nominal entre 2,4 y 3,0, y generalmente de 2,5 a 2,9. La cantidad de materiales usada en la preparación del poliéster proporcionará generalmente un poliéster que tiene un número de hidroxilo de 200 a 400. En realizaciones adicionales el número de hidroxilo del poliéster es menor que 350.

Mediante la inclusión de una cantidad especificada de polioliol basado en poli(óxido de propileno) junto con otros glicoles especificados anteriormente, junto con el componente aromático, la viscosidad del poliéster resultante es generalmente menor que 60.000 mPa*s a 25°C, medida por UNI EN ISO 3219. En una realización adicional la viscosidad del poliéster polioliol es menor que 50.000 mPa*s. Aunque es deseable tener un polioliol con una viscosidad tan baja como sea posible, debido a limitaciones químicas prácticas y aplicaciones de uso final, la viscosidad del polioliol será generalmente mayor que 2.000 mPa*s.

Un poliéster polioliol aromático formado por el método de la invención puede incluir cualesquiera cantidades menores de glicol sin reaccionar remanentes después de la preparación del poliéster polioliol. Aunque no se desea, el poliéster polioliol aromático puede incluir hasta aproximadamente 30 por ciento en peso de glicol/polioliol libres.

El contenido de glicol libre de los poliéster polioliol aromáticos formados por el método de la invención es generalmente de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, y normalmente de 1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, en base al peso total del componente de poliéster polioliol. El poliéster polioliol puede incluir también pequeñas cantidades de componente aromático no interesterificado residual. Típicamente los materiales aromáticos no interesterificados estarán presentes en una cantidad menor que 2 por ciento en peso en base al peso total de los componentes combinados para formar los poliéster polioliol formados por el método de la invención.

Los poliéster polioliol se pueden formar mediante la policondensación/transesterificación y polimerización de los componentes A, B y C bajo condiciones bien conocidas en la técnica. Véase por ejemplo G. Oertel, Polyurethane Handbook, Carl Hanser Verlag, Munich, Alemania 1985, págs. 54-62 y Mihail Ionescu, Chemistry and Technology of

Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology, 2005, págs. 263-294. En general, la síntesis se hace a una temperatura de 180 a 280°C. En otra realización la síntesis se hace a una temperatura de al menos 200°C. En una realización adicional la síntesis se hace a una temperatura de 215°C o mayor. En una realización adicional la síntesis se hace a una temperatura de 260°C o menor.

- 5 Aunque la síntesis puede tener lugar bajo presión reducida o aumentada, la reacción se lleva a cabo en condiciones cercanas a la presión atmosférica.

Aunque la síntesis puede tener lugar en ausencia de un catalizador, se pueden usar catalizadores que promuevan la reacción de esterificación/transesterificación/polimerización. Ejemplos de tales catalizadores incluyen titanato de tetrabutilo, óxido de dibutilestano, metóxido de potasio, u óxidos de cinc, plomo o antimonio; compuestos de titanio tales como isopropóxido de titanio (IV) y acetilacetato de titanio. Cuando se usa, tal catalizador se usa en una cantidad de 0,005 a 1 por ciento en peso de la mezcla total. En realizaciones adicionales el catalizador está presente en una cantidad de 0,005 a 0,5 por ciento en peso de la mezcla total.

El (los) producto(s) volátil(es) de la reacción, por ejemplo agua y/o metanol, es (son) extraído(s) generalmente en cabeza en el procedimiento, y se fuerza a la reacción de intercambio de éster a completarse.

- 15 La síntesis dura normalmente de una a cinco horas. La cantidad de tiempo real requerida varía, por supuesto; con la concentración de catalizador, la temperatura etc. En general, se desea no tener un ciclo de polimerización demasiado largo, tanto por razones económicas como por la razón de que si el ciclo de polimerización es demasiado largo, se puede producir degradación térmica.

Los poliésteres formados por el método de la presente invención se pueden usar como parte de una formulación de polioliol para preparar diversos productos de poliuretano o poliisocianurato. El polioliol, denominado también componente reactivo con isocianato, junto con un componente de isocianato constituyen un sistema para producir un poliuretano o poliisocianurato. Los poliésteres se pueden usar como parte de una formulación para preparar un poliuretano, y son particularmente aplicables en formulaciones para producir espuma rígida.

Los poliésteres formados por el método de la presente invención se pueden usar solos o se pueden mezclar con otros polioliolos conocidos para producir mezclas de polioliolos. Dependiendo de la aplicación, el poliéster oscilará generalmente de 10 a 90% en peso de la formulación de polioliol total. La cantidad de poliéster polioliolos que se pueden usar para aplicaciones particulares puede ser determinada fácilmente por los expertos en la técnica. Por ejemplo, para formulaciones en aplicaciones de espuma rígida para la construcción, el poliéster puede comprender generalmente de 10 hasta 80 por ciento en peso de la formulación de polioliol. En otras realizaciones tales, el poliéster comprenderá menos que 70 por ciento en peso de la formulación de polioliol. En formulaciones para aislamiento de electrodomésticos para aplicaciones de espuma rígida, el poliéster será generalmente 40 por ciento en peso o menos de la mezcla de polioliolos.

Polioliolos representativos incluyen poliéter polioliolos, poliéster polioliolos diferentes del poliéster de la presente invención, resinas de acetal terminadas en polihidroxi, y aminas terminadas en hidroxilo. Polioliolos alternativos que se pueden usar incluyen polioliolos basados en polialquilencarbonato y polioliolos basados en polifosfato. Se prefieren poliéter o poliéster polioliolos. Poliéter polioliolos se preparan añadiendo un óxido de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8 átomos de hidrógeno activo. La funcionalidad del (de los) polioliol(es) usado(s) en una formulación dependerá de la aplicación de uso final, como saben los expertos en la técnica. Tales polioliolos tienen ventajosamente una funcionalidad de al menos 2, preferiblemente 3, y hasta 8, preferiblemente hasta 6, átomos de hidrógeno activos por molécula. Los polioliolos usados para espumas rígidas tienen generalmente un número de hidroxilo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.200 y más preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 800. En cierta aplicación, también se pueden usar monooles como parte de la formulación de polioliol.

También se pueden usar como polioliolos adicionales polioliolos que derivan de recursos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales. Ejemplos de tales polioliolos incluyen aceite de ricino, poliésteres hidroximetilados descritos en las solicitudes de patente internacionales WO 04/096882 y WO 04/096883, polioliolos hidroximetilados descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 4.423.162; 4.496.487 y 4.543.369 y aceites vegetales "soplados" descritos en las solicitudes de patente publicadas de EE.UU. 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488.

De manera general, para aumentar la reactividad para el sistema de polioliol, disminuir el tiempo de desmoldeo, disminuir la conductividad térmica y/o añadir estabilidad dimensional a la espuma rígida final, el componente de polioliol para reacción con un isocianato, además de un poliéster polioliol de la presente invención, contendrá generalmente de 5 a 60 por ciento en peso de un polioliol obtenido a partir de un iniciador que contiene al menos un grupo amina. Tal polioliol iniciado por amina tiene generalmente una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente 3 a 8, y un número de hidroxilo medio de aproximadamente 200 a aproximadamente 850, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 770. En una realización adicional, el polioliol iniciado por amina comprenderá al menos 10, al menos 15, al menos 20 o al menos 25 partes en peso de la formulación del polioliol. Los polioliolos iniciados por amina, debido a la presencia de átomos de nitrógeno, pueden tener actividad catalítica, principalmente con respecto al curado de la espuma, y pueden tener una influencia sobre la reacción de soplado.

En una realización adicional el iniciador para los polioles iniciados por amina es una amina aromática, amina alifática o amina cicloalifática. Ejemplos de aminas alifáticas cíclicas incluyen metilénbis(ciclohexilamina); 1,2-, 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano; una aminociclohexanoalquilamina; 2- o 4-alkilciclohexano-1,3-diamina; isoforonadiamina o una combinación o formas diastereoméricas de las mismas. Ejemplos de alquilamina lineal incluyen por ejemplo etilendietanolamina, N-metildietanolamina, etilendiamina, dietanolamina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, etc. Ejemplos de iniciadores de amina aromática adecuados incluyen, por ejemplo, piperazina, aminoetilpiperazina, 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-polimetilén-poliamina. En una realización, un componente de poliol usado con el poliéster de la presente invención es un poliol iniciado por toluendiamina (TDA), e incluso más preferiblemente en donde al menos 85 por ciento en peso de la TDA es orto-TDA. Los polioles iniciados por etilendiamina y toluendiamina son polioles iniciados por amina preferidos para el uso con los poliésteres de la presente invención.

Además de polioles iniciados por una amina, para aumentar la red de reticulación la mezcla de polioles puede contener un poliol de funcionalidad más alta que tiene una funcionalidad de 5 a 8. Iniciadores para tales polioles incluyen, por ejemplo, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros azúcares, y similares. Como con los polioles iniciados por amina, tales polioles de funcionalidad más alta tendrán un número de hidroxilo medio de aproximadamente 200 a aproximadamente 850, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 770. Se pueden añadir otros iniciadores a los polioles de funcionalidad más alta, tales como glicerina, para dar a los polioles co-iniciados una funcionalidad de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175. Cuando se usan, tales polioles comprenderán generalmente de 5 a 60% en peso de la formulación del poliol para preparar una espuma rígida, dependiendo de la aplicación particular.

La mezcla de polioles puede contener hasta 20% en peso de aún otro poliol, que no es el poliéster, un poliol iniciado por amina o un poliol de funcionalidad más alta, y que tiene una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 600. Para aplicaciones de la construcción, la mezcla de polioles también puede incluir un poliol que es el producto de alcoxilación de una resina de fenol-formaldehído. Tales polioles son conocidos en la técnica como polioles Novolaca. Cuando se usan en una formulación, tales polioles de Novolaca pueden estar presentes en una cantidad de hasta 40 por ciento en peso.

En una realización, la invención proporciona una mezcla de polioles que comprende de 10 a 90 por ciento en peso de un poliéster poliol aromático como se describió anteriormente y el resto es al menos un poliol o una combinación de polioles que tienen una funcionalidad de 2 a 8 y peso molecular de 100 a 10.000.

Ejemplos específicos de mezclas de polioles adecuadas para producir una espuma rígida para aislamiento de electrodomésticos incluyen una mezcla de 10 a 50% en peso del poliéster de la presente invención; de 10 a 60% de al menos un poliol iniciado por amina que tiene una funcionalidad de 3 a 8, y un número de hidroxilo medio de aproximadamente 200 a aproximadamente 850; de 10 a 45% en peso de poliéster poliol iniciado por sorbitol o sacarosa/glicerina, en donde el poliol o mezcla de polioles tiene una funcionalidad de 5 a 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 850; y hasta 20% en peso de otros polioles que tienen una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 500.

Las mezclas de polioles descritas se pueden preparar preparando los polioles constituyentes individualmente, y mezclándolos después entre sí. Alternativamente, las mezclas de polioles, sin incluir el poliéster, se pueden preparar formando una mezcla de los compuestos iniciadores respectivos, y alcoxilando después la mezcla de iniciadores para formar la mezcla de polioles directamente. También se pueden usar combinaciones de estas estrategias.

Para aplicaciones de espuma rígida, los polioles usados con los poliéster polioles estarán basados generalmente en polioxipropileno, esto es, comprenderán 70% en peso o más de unidades polioxipropileno.

Poliisocianatos adecuados para producir productos de poliuretano incluyen isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos. Tales isocianatos son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI polimérico y monomérico, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) diisocianato de m- y p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenil-metano y diisocianato de difeniléter y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter.

También se puede usar un poliisocianato bruto en la práctica de esta invención, tal como diisocianato de tolueno bruto, obtenido por la fosgenación de una mezcla de toluenodiamina o el diisocianato de difenilmetano bruto, obtenido por la fosgenación de metilénodifenilamina bruta. En una realización, se usan mezclas de TDI/MDI.

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluyendo isómeros cis- o trans de ambos), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,4-diisocianato de tetrametileno, bis(ciclohexanoisocianato) de metileno (H_{12} MDI), 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados anteriormente y mezclas de los mismos.

También se pueden usar derivados de cualquiera de los grupos poliisocianato precedentes que contienen grupos biuret, urea, carbodiimida, alofonato y/o isocianurato. Estos derivados tienen a menudo funcionalidades de isocianato aumentadas, y deseablemente se usan cuando se desea un producto más altamente reticulado.

5 Para la producción de materiales de poliuretano o poliisocianurato rígidos, el poliisocianato es generalmente un 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, polímeros o derivados de los mismos o una mezcla de los mismos. En una realización preferida, los prepolímeros terminados en isocianato se preparan con 4,4'-MDI, u otras mezclas de MDI que contienen una porción sustancial del isómero 4,4'- o MDI modificado descrito anteriormente. Preferiblemente el MDI contiene 45 a 95 por ciento en peso del isómero 4,4'.

10 El componente de isocianato puede estar en la forma de prepolímeros terminados en isocianato formados por la reacción de un exceso de un isocianato con un poliol o poliéster, incluyendo poliéster de la presente invención.

Los poliésteres de la presente invención se pueden usar para la producción de prepolímeros terminados en hidroxilo formados por la reacción de un exceso del poliéster con un isocianato.

15 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. Se considera que el agua 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 400. Para aplicaciones de espuma rígida, el índice de isocianato es generalmente de 100 a 150. Para productos de poliuretano-poliisocianurato, el índice de isocianato será generalmente mayor que 150, hasta 800.

20 También es posible usar uno o más extensores de cadena en la formulación para la producción de productos de poliuretano. La presencia de un agente extensor de cadena proporciona propiedades físicas deseables del polímero resultante. Los extensores de cadena se pueden mezclar con el componente de poliol o pueden estar presentes como una corriente independiente durante la formación del polímero de poliuretano. Un extensor de cadena es un material que tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato menor que 400, preferiblemente menor que 300 y especialmente de 31-125 daltons. También se pueden incluir agentes de reticulación en formulaciones para la producción de polímeros de poliuretano de la presente invención. Los "agentes de reticulación" son materiales que tienen tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato menor que 400. Los agentes de reticulación contienen preferiblemente de 3-8, especialmente de 3-4 grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria por molécula, y tienen un peso equivalente de 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50-125.

35 Los poliéster polioles formados por el método de la presente invención se pueden utilizar con una amplia variedad de agentes de soplado. 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, éter de dialquilo o un éter de dialquilo sustituido con flúor, 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, éter dimetilico, 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 e hidrofluorocarbono. El poliéster de la presente invención presenta una buena compatibilidad con agentes de soplado de hidrocarburo, tales como diversos isómeros de pentano y butano. En una realización adicional el agente de soplado de hidrocarburo utilizado es ciclopentano. Se prefiere generalmente incluir además agua en la formulación, además del agente de soplado físico.

45 El (los) agente(s) de soplado se usa(n) preferiblemente en una cantidad suficiente para que la formulación se cure para formar una espuma que tenga una densidad moldeada de 16 a 160 kg/m³, preferiblemente de 16 a 64 kg/m³ y especialmente de 20 a 48 kg/m³. Para conseguir estas densidades, el agente de soplado de hidrocarburo o hidrofluorocarbono se usa convenientemente en una cantidad que oscila de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 35, partes en peso por 100 partes en peso de poliol(es). El agua reacciona con 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 1,0 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso de poliol(es).

La composición formadora de poliuretano incluirá típicamente al menos un catalizador para la reacción del (de los) poliol(es) y/o agua con el poliisocianato. Catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los descritos por la patente de EE.UU. No. 4.390.645 y en la solicitud de patente internacional WO 02/079340.

55 Catalizadores representativos incluyen compuestos de aminas terciarias y fosfinas, quelatos de diversos metales, sales metálicas ácidas de ácidos fuertes; bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de diversos metales, sales de ácidos orgánicos con diversos metales, derivados organometálicos de estaño tetravalente, As, Sb y Bi trivalentes y pentavalentes y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Se prefieren generalmente catalizadores de aminas terciarias. Entre los catalizadores de aminas terciarias están la 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), dimetiletilamina, n-etilmorfolina, compuestos de N-alquildimetilamina tales como N-etil-N,N-dimetilamina y N-cetil-N,N-dimetilamina, compuestos de N-alquilmorfolina tales como N-etilmorfolina y N-cocomorfolina, y similares. Otros catalizadores de aminas terciarias que son útiles incluyen los vendidos por Air Products bajo los nombres 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 los nombres comerciales ZR 50 y ZR 70. Además, se pueden usar ciertos polioles iniciados por amina en la presente memoria como materiales catalíticos, incluyendo los descritos en la solicitud de patente internacional WO 01/58976 A. Se pueden usar 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 los catalizadores es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 partes, especialmente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3 partes, de catalizador(es) de amina(s) terciaria(s) por 100 partes en peso del (de los) poliol(es).

La composición formadora de poliuretano también contiene preferiblemente al menos un tensioactivo, que ayuda a estabilizar las celdas de la composición mientras se desprende gas para formar burbujas y expandir la espuma. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen sales de metales alcalinos y de amina de ácidos grasos, tales como oleato de sodio, estearato de sodio, ricinatos de sodio, oleato de dietanolamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, y similares; sales de metales alcalinos y de amina de ácidos sulfónicos tales como ácido dodecilbencenosulfónico y 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 de ácido ricinoleico; aceite de ricino sulfatado; aceite de cacahuete; parafinas; alcoholes grasos; dimetilpolisiloxanos y acrilatos oligoméricos con grupos laterales de polioxialquileno y fluoroalcano. Estos tensioactivos se usan generalmente en una cantidad de 0,01 a 6 partes en peso en base a 100 partes en peso del poliol.

Los tensioactivos de organosilicona son los tipos preferidos generalmente. Está disponible en el mercado una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona, que incluyen los vendidos por Goldschmidt bajo el nombre Tegostab® (tales como los tensioactivos Tegostab B-8462, B8427, B8433 y B-8404), los vendidos por OSi Specialties bajo el nombre Niax® (tales como los tensioactivos Niax® L6900 y L6988) así como diversos productos tensioactivos disponibles en el mercado en Air Products and Chemicals, tales como los 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, enmascarantes del olor, retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizadores al UV, agentes antiestáticos, modificadores de la viscosidad y similares.

Ejemplos de retardantes de llama adecuados incluyen compuestos de fósforo, compuestos que contienen halógenos y melamina.

Ejemplos de cargas y pigmentos incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes de azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas, espuma de poliuretano rígida reciclada y negro de humo.

Ejemplos de estabilizadores al UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutiltiocarbamato de cinc, 2,6-di-terc-butilcatecol, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas y fosfitos. Excepto para las cargas, los aditivos anteriores se usan generalmente en pequeñas cantidades. Cada uno puede constituir de 0,01 por ciento a 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.

La composición formadora de poliuretano se prepara reuniendo los diversos componentes bajo condiciones tales que el (los) poliol(es) e isocianato(s) reaccionan, el agente de soplado genera un gas, y la composición se expande y se cura. Todos los componentes (o cualquier subcombinación de los mismos) excepto el poliisocianato pueden ser premezclados en una composición de poliol formulada si se desea, que se mezcla después con el poliisocianato cuando se va a preparar la espuma. Los componentes pueden ser precalentados si se desea, pero esto normalmente no es necesario, y los componentes pueden ser reunidos aproximadamente a la temperatura ambiente (~22°C) para realizar la reacción. Normalmente no es necesario aplicar calor a la composición para impulsar el curado, pero esto se puede hacer si se desea, también.

La invención es particularmente útil en las llamadas aplicaciones "de vertido en sitio", en las que la composición formadora de poliuretano se dispensa en una cavidad y se espuma dentro de la cavidad para llenarla y proporcionar atributos aislantes estructurales y/o térmicos a un montaje. La nomenclatura "vertido en sitio" se refiere al hecho de que la espuma es creada en la ubicación donde se necesita, en lugar de ser creada en una etapa y ensamblada

después en el sitio en una etapa de fabricación independiente. Los procedimientos de vertido en sitio se usan habitualmente para preparar productos para electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores y refrigeradores y productos similares, que tienen paredes que contienen espuma de aislamiento térmico. La presencia de polioli iniciado por amina, además del poliéster polioli de alta funcionalidad en la composición formadora de poliuretano, tiende a dotar a la formulación de un buen flujo y tiempos de desmoldeo cortos, mientras que al mismo tiempo produce una espuma de bajo factor k.

Las paredes de electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores y refrigeradores son aisladas de manera muy conveniente de acuerdo con la invención ensamblando juntos primero una carcasa exterior y un forro interior, de tal modo que se forma una cavidad entre la carcasa y el forro. La cavidad define el espacio a ser aislado, así como las dimensiones y forma de la espuma que se produce. Por regla general, la carcasa y el forro se unen entre sí por alguna manera, tal como por soldadura, unión por fusión o mediante el uso de algún adhesivo (o alguna combinación de estos) antes de la introducción de la formulación de espuma. En la mayoría de los casos, la carcasa y el forro pueden ser apoyados o sujetos en las posiciones relativas correctas usando una plantilla u otro aparato. Se proveen una o más entradas a la cavidad, a través de las cuales puede ser introducida la formulación de espuma. Normalmente, se proveen una o más salidas para dejar que el aire de la cavidad escape mientras se llena la cavidad con la formulación de espuma y se expande la formulación de espuma.

Los materiales de construcción de la carcasa y el forro no son particularmente críticos, a condición de 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 seleccionarán con respecto a atributos de rendimiento específicos que se desean en el producto final. Se usan como carcasa habitualmente metales tales como acero, particularmente en aparatos más grandes tales como congeladores o frigoríficos. Se usan más a menudo plásticos tales como policarbonatos, polipropileno, polietileno, resinas de estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o poliestireno de alto impacto en aparatos más pequeños (tales como refrigeradores) o aquellos en los que un peso bajo es importante. El forro puede ser un metal, pero es más típicamente un plástico como los que se acaban de describir.

La formulación de espuma se introduce después en la cavidad. Los diversos componentes de la formulación de espuma se mezclan entre sí y la mezcla se introduce rápidamente en la cavidad, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es habitual premezclar el (los) polioli(es) junto con el agua y el agente de soplado (y a menudo el catalizador y/o el tensioactivo también) para producir un polioli formulado. El polioli formulado puede ser almacenado hasta que llega el momento de preparar la espuma, momento en el que se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Habitualmente no se requiere calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, ni se requiere habitualmente calentar la formulación dentro de la cavidad para impulsar el curado, aunque se pueden emprender cualquiera o ambas de estas etapas si se desea. La carcasa y el forro pueden actuar como un disipador de calor en algunos casos, y retirar calor de la formulación de espuma reaccionante. Si fuera necesario, la carcasa y/o el forro pueden ser calentados un poco (tal como hasta 50°C y más típicamente 35-40°C) para reducir este efecto de disipación de calor, o para impulsar el curado.

Se introduce bastante de la formulación de espuma de tal modo que, después de que se ha expandido, la espuma resultante llena las partes de la cavidad donde se desea espuma. Lo más típicamente, se llena con espuma esencialmente la cavidad entera. Se prefiere generalmente "sobrellenar" la cavidad ligeramente, introduciendo más de la formulación de espuma de la que se necesita mínimamente para llenar la cavidad, aumentando de este modo la densidad de la espuma ligeramente. El sobrellenado proporciona beneficios tales como mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el periodo posterior al desmoldeo. De manera general, la cavidad se sobrellena en de 4 a 20% en peso. Cuando se usa inyección asistida por vacío, el sobrellenado puede ser hasta 40% en peso. La densidad final de la espuma para la mayoría de aplicaciones en electrodomésticos está preferiblemente en el intervalo de 28 a 40 kg/m³.

Después de que la formulación de espuma se ha expandido y curado suficientemente para ser dimensionalmente estable, el montaje resultante puede ser "desmoldeado" retirándolo de la plantilla u otro soporte que se use para mantener la carcasa y el forro 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 hacer más piezas por unidad de tiempo en una pieza dada de equipo de fabricación. La línea de montaje puede ser equipada con accesorios móviles o bien estacionarios. Los poliéster polioles formados por el método de la presente invención son particularmente adecuados donde se desea un tiempo de desmoldeo menor que 10 minutos. Los poliéster polioles también se pueden usar para dar un tiempo de desmoldeo por debajo de 7 minutos, e incluso por debajo de 6 minutos.

Si se desea, el procedimiento para producir electrodomésticos puede ser llevado a la práctica conjuntamente con métodos de inyección asistida por vacío (VAI, por sus siglas en inglés) descritos, por ejemplo, en las publicaciones WO 2007/058793 y WO 2010/044361, en los que la mezcla de reacción es inyectada en una cavidad de molde cerrada que está a una presión reducida. En el procedimiento VAI, la presión del molde es reducida hasta 30-95 kPa (300 a 950 mbar), preferiblemente de 40 a 90 kPa (400 a 900 mbar) e incluso más preferiblemente de 50 a 85 kPa (500 a 850 mbar), antes o inmediatamente después de que la composición formadora de espuma es cargada en el

molde. Además, el factor de empaquetamiento (relación de la densidad de la espuma moldeada dividida por su densidad de formación libre) debe ser de 1,03 a 1,9.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. Una descripción de las materias primas usadas en los ejemplos es como sigue.

- 5
- VORANOL CP 450 es un polioxipropileno polioliol iniciado por glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 450.
- VORANOL CP 260 es un polioxipropileno polioliol iniciado por glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 260.
- 10
- VORANOL™ RN482 polioliol es un polioxipropileno polioliol iniciado por sorbitol que tiene un peso molecular de aproximadamente 700. VORANOL es una Marca Registrada de The Dow Chemical Company.
- Polioliol 1 es un polioxipropileno polioliol iniciado por glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.050
- 15
- Polioliol 2 es un polioxipropileno polioliol iniciado por ortotoluendiamina que tiene un peso molecular de aproximadamente 510.
- VORANOL 640 Polioliol es un polioxipropileno polioliol iniciado por etilendiamina que tiene un peso molecular de aproximadamente 350
- DABCO TMR-30 es un catalizador de gelación de acción retardada disponible en Air Products. (DABCO es una marca registrada de Air Products Corporation).
- 20
- NIAX L-6900 es un tensioactivo de silicona disponible en Momentive. (NIAX es una marca registrada de Momentive Performance Materials Inc.)
- POLYCAT 5 es un catalizador de soplado disponible en Air Products (POLYCAT es una marca registrada de Air Products Corporation).
- 25
- Stepanpol PS 3152 es un poliéster polioliol basado en dietilenglicol-anhídrido ftálico que tiene un valor de hidroxilo de 290 a 325 y una funcionalidad de 2, obtenido en Stepan Company.
- Stepanpol PS 2352 es un poliéster polioliol basado en anhídrido ftálico que tiene un valor de hidroxilo de 235 obtenido en Stepan Company.
- Poliéster de Referencia es un poliéster polioliol basado en ácido tereftálico que tiene un valor de hidroxilo de 315 y una viscosidad de 600 cP a 25C.
- 30
- Poliéster # 1 es un poliéster polioliol basado en ácido tereftálico que tiene un valor de hidroxilo de 235, una viscosidad de 6.000 cP a 25 grados Celsius y una funcionalidad de 3,0
- Poliéster # 2 es un poliéster polioliol basado en ácido tereftálico que tiene un valor de hidroxilo de 235, una viscosidad de 14.000 cP a 25 grados Celsius y una funcionalidad de 2,9
- 35
- Poliéster # 3 es un poliéster polioliol basado en ácido tereftálico que tiene un valor de hidroxilo de 315, una viscosidad de 14.000 cP a 25 grados Celsius y una funcionalidad de 2,9
- PAPI 27 isocianato es un polimetilpolifenilisocianato que contiene MDI, que tiene una funcionalidad media de 2,7 y un peso molecular de 340.
- 40
- Producción del Poliéster de Referencia. 2.000 gramos de materias primas, dietilenglicol (25,8% en peso), polietilenglicol 200 (42,2% en peso) y ácido tereftálico (32% en peso), se cargan en un matraz de vidrio de 3.000 ml equipado con un tubo de entrada de nitrógeno, agitador neumático, termómetro y condensador. Se aplica calor y el contenido del matraz se eleva hasta 230-235°C. A una temperatura de 180°C se carga un catalizador de acetilacetato de titanio (Tyzor AA-105, de Du Pont) (50 ppm) y se aplica un pequeño flujo de nitrógeno. La mezcla es mantenida a 230-235°C durante 8 horas. El poliéster polioliol en este punto tiene un N° ácido por debajo de 2 mg KOH/g. El contenido del matraz se enfría hasta la temperatura ambiente bajo condiciones atmosféricas.
- 45
- Producción del Poliéster #1. 2.000 gramos de materias primas, dietilenglicol (15,3% en peso), VORANOL CP450 polioliol (59,7% en peso) y ácido tereftálico (25% en peso) se cargan en el aparato descrito para el Poliéster de Referencia. El procedimiento para la producción del poliéster es como el dado para la producción del Poliéster de Referencia.
- 50
- Producción del Poliéster #2. 2.000 gramos de materias primas, dietilenglicol (12% en peso), VORANOL CP260 polioliol (29,8% en peso), polietilenglicol PEG200 (23,2% en peso) y ácido tereftálico (35% en peso) se cargan en el aparato

descrito para el Poliéster de Referencia. El procedimiento para la producción del poliéster es como el dado para la producción del Poliéster de Referencia.

5 Producción del Poliéster #3. 2.000 gramos de materias primas, dietilenglicol (24,8% en peso), VORANOL CP450 polioliol (40,2% en peso) y ácido tereftálico (35% en peso) se cargan en el aparato descrito para el Poliéster de Referencia. El procedimiento para la producción del poliéster es como el dado para la producción del Poliéster de Referencia.

Ejemplos 1 a 3

Los poliéster polioliol descritos anteriormente se usaron para preparar espuma de poliuretano para cámaras de refrigeración. La formulación de polioliol se muestra en la Tabla 1.

10

Tabla 1

Componente de la parte de polioliol	Partes
VORANOL RN482	40
Polioliol 1	15
Polioliol 2	13
VORANOL 640	7
Poliéster	25
Polycat 5	1,5
DABCO TMR-30	2,25
NIAX L -9000	2,0
Agua	2,1
Ciclopentano	16
Polioliol total	123,85
Componente de la parte de isocianato	
PAPI 27	141,5

Las propiedades de las formulaciones de referencia y aquellas con los poliésteres 1 a 3 se dan en la Tabla 2, junto con la estabilidad de la formulación de polioliol.

Tabla 2

15

Ejemplo	C1*	C2	C3	1	2	3
Especificaciones del poliéster	PS-3152	PS-2352	Poliéster de Referencia	Poliéster #1	Poliéster #2	Poliéster #3
Número de OH (mg KOH/g)	315	235	315	235	235	315
Viscosidad a 25°C mPa*s	2.700	3.000	600	6.500	14.000	14.000

Ejemplo	C1*	C2	C3	1	2	3
Estado físico a 25°C después de 1 semana	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Estabilidad de la formulación del polioliol	Turbio	Transparente	Separado en fases	Transparente	Transparente	Transparente

*C designa un comparativo, no parte de la presente invención.

Los polioliol de poliéster #1, #2 y #3 son líquidos a temperatura ambiente, tienen viscosidad manejable y vida útil larga (estabilidad). Cuando se usaron en mezcla de polioliol, también condujeron a formulaciones de polioliol estables como se muestra en la Tabla 2.

- 5 Las espumas se producen usando una máquina de alta presión Hi-Tech Eco-RIM. Tanto la formulación del polioliol como PAPI27 se precalientan hasta 21,1 +/- 16,7°C (70 +/- 2 F) antes de mezclar con una mezcladora por impacto a alta presión. La mezcla reaccionante se dispensa en un molde de aluminio (molde Brett, 200 x 20 x 5 cm) precalentado a 51,7°C (125 F). La expansión de desmoldeo se mide a 10% de sobrecarga abriendo el molde 3 minutos después de la inyección. Se registra entonces la expansión máxima de la tapa del molde. Las muestras para el factor k y la resistencia compresiva son post-curadas durante una noche antes de su corte. Una vez cortadas, las muestras de espuma se ensayaron dentro de las primeras 4 horas. La resistencia compresiva se midió según ASTM D1621 y el factor k se midió según ASTM C518. Los resultados obtenidos al poner en funcionamiento la máquina se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3

Ejemplo	Expansión de desmoldeo (cm) (pulg) a 10% de sobrecarga	factor k (10% de sobrecarga)	Resistencia compresiva (kPa) (psi) a 10% de sobrecarga	Resistencia compresiva (kPa) (psi) a 13% de sobrecarga
C1	0,282 (0,111)	0,1411	113,49 (16,46)	118,59 (17,20)
C2	0,272 (0,107)	0,1403	108,94 (15,80)	115,42 (16,74)
C2	0,211 (0,083)	0,1397	93,36 (13,54)	109,07 (15,82)
1	0,206 (0,081)	0,1401	104,11 (15,1)	119,97 (17,4)
2	0,239 (0,094)	0,1404	111,00 (16,1)	117,90 (17,1)
3	0,203 (0,080)	0,1393	115,14 (16,7)	136,52 (19,8)

- 15 Como se muestra en la Tabla 3, todos los poliésteres basados en TPA conducen a mejoras en la expansión de desmoldeo, sin embargo, el poliéster preparado sin glicerina propoxilada condujo a una resistencia compresiva más baja y una estabilidad deficiente en la formulación del polioliol. Las calidades con glicerina propoxilada mantuvieron las mejoras en expansión de desmoldeo en relación a los polioliol de anhídrido ftálico, sin sacrificios en resistencia compresiva. Estos poliésteres también condujeron a formulaciones totalmente compatibles con agentes de soplado de hidrocarburos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un poliéster poliol, que comprende hacer reaccionar en una síntesis de un solo paso al menos:

A) un componente aromático que comprende 80 por ciento en moles o más de ácido tereftálico;

5 B) al menos un poliéter poliol que tiene una funcionalidad nominal mayor que 2 y menor que o igual a 4, un peso molecular de 250 a 1.000, y tiene un contenido de polioxipropileno de al menos 70% en peso del poliol; y

C) al menos un glicol distinto a B que tiene un peso molecular de 60 a 250;

10 en donde A, B y C están presentes en la reacción en una base en tanto por ciento en peso de 20 a 60 por ciento en peso de A); 15 a 70 por ciento en peso de B); y 10 a 50 por ciento en peso de C), en donde la funcionalidad del poliol es de 2,4 a 3,0.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el contenido aromático comprende 85 por ciento en moles o más de ácido tereftálico.

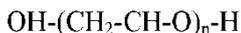
15 3. El método de la reivindicación 2, en donde el contenido aromático comprende 95 por ciento en moles o más de ácido tereftálico.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la funcionalidad del poliol es de 2,4 a 3.

5. El método de la reivindicación 4, en donde el poliéter poliol B) tiene un peso molecular menor que 800.

6. El método de la reivindicación 5, en donde el glicol C) tiene una funcionalidad de 2 a 3.

7. El método de la reivindicación 6, en donde un glicol de funcionalidad dos se representa por la fórmula



I

20 R

donde R es hidrógeno o un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y n se selecciona para dar un peso molecular de 250 o menos.

8. El método de la reivindicación 7, en donde el glicol C) es una mezcla de un glicol de funcionalidad dos y un glicol de funcionalidad tres.

25 9. El método de la reivindicación 2, en donde el glicol de funcionalidad tres es glicerol, trimetilolpropano o una combinación de los mismos.

10. Una mezcla de polioles que comprende:

i) de 10 a 90% de un poliéster poliol formado por el método de la reivindicación 1; y

30 ii) de 10 a 90 por ciento en peso de un poliol o mezcla de polioles distinta de i) que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 10.000.

11. Una mezcla de polioles que comprende al menos:

de 10 a 50% en peso del poliéster formado por el método de la reivindicación 1;

de 10 a 60% de al menos un poliol iniciado por amina que tiene una funcionalidad de 3 a 8, y un número de hidroxilo medio de aproximadamente 200 a aproximadamente 850;

35 de 10 a 45% en peso de un poliéter poliol iniciado por sorbitol o sacarosa/glicerina, en donde el poliol o mezcla de polioles tiene una funcionalidad de 5 a 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 850,

y hasta 20% en peso de otro poliol que tiene una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 500.

12. Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano rígida, que comprende

40 a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos

- 1) un poliéster formado por el método de la reivindicación 1 o una mezcla del mismo con al menos un otro polioliol, a condición de que tal mezcla contenga al menos 10 por ciento en peso del poliéster
 - 2) un poliisocianato,
 - 3) al menos un agente de soplado físico de hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, éter dialquílico o éter dialquílico sustituido con flúor;
- 5
- b) someter la mezcla reactiva a condiciones tales que la mezcla reactiva se expanda y se cure para formar una espuma de poliuretano rígida.