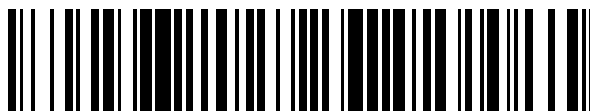


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 305**

51 Int. Cl.:

C08J 9/06 (2006.01)

C08J 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2011 PCT/EP2011/071349**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076375**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2011 E 11788513 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2649120**

54 Título: **Método de moldeo de espumas de poliuretano rígidas**

30 Prioridad:

09.12.2010 EP 10425377

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

08.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIROTTI, CECILIA;
PIGNAGNOLI, FRANCESCA y
PARENTI, VANNI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 641 305 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

Método de moldeo de espumas de poliuretano rígidas

La presente invención se refiere a un método de moldeo de espuma de poliuretano rígida.

5 El moldeo de espuma de poliuretano se fabrica convencionalmente introduciendo una mezcla reactiva de poliuretano que contiene un agente de soplado en una cavidad de moldeo, siendo liberado el agente de soplado durante la reacción de poliadición entre el isocianato y los componentes reactivos con isocianato en la mezcla, haciendo que la mezcla reactiva se espume y llene la cavidad.

10 En la producción de la espuma se utiliza típicamente un agente de soplado físico. Los agentes de soplado físicos utilizados son todos los gases de efecto invernadero en mayor o menor grado. Los hidrocarburos fluorados son gases de efecto invernadero más perjudiciales que los hidrocarburos. Los agentes de soplado físicos también pueden ser inflamables y por lo tanto requieren equipo especialista en la fábrica para limitar el riesgo de incendio y/o explosión. Por consiguiente, se ha sabido previamente el intento de producir una espuma utilizando sólo un agente de soplado químico, tal como agua (véase por ejemplo "Development of all water-blown polyurethane rigid foam for housing insulation" por J.Goto, K. Sasaki, S. Mashiko, Y.Kataoka, Y. Kambara e I.Ohki o "novel polyol for all water-blown rigid polyurethane foams" por Y. Miyamoto, K. Harada, C. Suzuki, H.Sato y H.Wada). Las espumas producidas utilizando sólo agentes de soplado químicos como el agua tienen varios problemas, que incluyen una densidad irregular del poliuretano, pobre estabilidad dimensional, alta conductividad térmica y tiempo de desmoldeo largo que limita su aplicación y procesabilidad, especialmente para espesores de espuma de medio a alto debido a la alta exotermicidad de la reacción.

20 Los procesos de fabricación y las características de las espumas moldeadas de poliuretano rígidas, que incluyen los utilizados en los electrodomésticos, son bien conocidos. Véase, por ejemplo, Polyurethane Handbook de G. Oertel et. al., 2ª edición, Hanser Publishers, 1993. La mezcla de la espumación de poliuretano se inyecta generalmente en la cavidad de moldeo a presión atmosférica. Se pueden encontrar dificultades para llenar completamente una cavidad de moldeo y para producir piezas que son uniformes en densidad.

25 Para facilitar el flujo de material en una cavidad, se propone la reducción de la presión de la cavidad de moldeo para aplicaciones específicas, véase por ejemplo las patentes de EE.UU. 3,970,732 y 5,972,260. El documento WO2007/058793 expone un método para formar una espuma de poliuretano rígida a presión reducida utilizando un agente de soplado físico.

30 El documento EP0560154 A1 se refiere a una espuma de poliuretano rígida que contiene sales de litio. La espuma de poliuretano se forma utilizando un agente de soplado reactivo.

Un objeto de la presente invención es producir una espuma de poliuretano rígida sin el uso de un agente de soplado físico. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición que sea particularmente adecuada para formar una espuma rígida sin el uso de un agente de soplado físico.

35 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar una espuma de poliuretano rígida moldeada que comprende:

inyectar en una cavidad de moldeo cerrada una mezcla de reacción con un factor de empaquetamiento de 1,03 a 1,9, en donde la cavidad de moldeo está bajo una presión de 300 a 950 hPa (mbar), en donde la mezcla de reacción comprende:

a) un poliisocianato orgánico;

40 b) una composición de polioli;

c) un catalizador;

d) opcionalmente sustancias auxiliares y/o aditivos; y

45 e) un componente de agente de soplado químico en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso total de los componentes b) a e), comprendiendo el componente de agente de soplado químico al menos un agente de soplado químico, en donde el componente de agente de soplado químico es el único agente de soplado. Los agentes de soplado químicos adecuados incluyen agua y ácido fórmico, siendo particularmente preferido con agua.

Varios términos utilizados en el texto de la presente invención tienen el siguiente significado:

Tiempo de gel o gelificación: El tiempo de gel se extiende desde el comienzo de la mezcla hasta el momento desde el cual una varilla introducida en la espuma atrae las fibras cuando se extrae.

50 Tiempo de subida: El tiempo de subida se extiende desde el inicio de la mezcla hasta el momento en que se completa el crecimiento de la espuma.

- Tiempo libre de pegajosidad: El tiempo libre de pegajosidad se extiende desde el inicio de la mezcla hasta el momento en que la superficie de la espuma no se adhiere al dedo del operador.
- Tiempo de desmoldeo: El tiempo entre el final de la inyección de espuma y la abertura del molde
- 5 Formulación de polioliol: La composición de polioliol que incluye aditivos, tales como catalizadores, tensioactivos, que excluye el agente de soplado.
- Premezcla: La formulación de polioliol que incluye agua.
- Formulación del sistema o de la espuma: La combinación de la premezcla y el componente de isocianato.
- 10 Densidad de crecimiento libre (FRD, en inglés Free Rise Density): La densidad medida a partir de un bloque de 100x100x100 mm, obtenida desde el centro de una espuma en crecimiento libre (a presión de aire ambiente) producida a partir de un peso total de formulación del sistema de 300 gramos o más. El FRD se expresa en kg/m^3 .
- Densidad mínima de llenado (MFD, en inglés Min. Fill Density): La densidad determinada a partir del peso mínimo necesario para llenar completamente la cavidad de moldeo y el volumen de esta cavidad de moldeo. El MFD se expresa en kg/m^3 .
- 15 Peso mínimo de llenado (MFW, en inglés Min. Fill Weight): El peso mínimo necesario para llenar completamente la cavidad de moldeo. El MFW se expresa en kg.
- Densidad Moldeada (MD, en inglés Moulded Density): La densidad determinada a partir del peso inyectado en la cavidad de moldeo y el volumen de esta cavidad de moldeo. MD se expresa en kg/m^3 . La densidad moldeada medida se determina a partir de la media de un mínimo de 5 muestras de 100x100x "espesor" en mm (que incluye la capa exterior) pesando las muestras y dividiendo el peso por el volumen medido de las muestras.
- 20 Sobrecarga: El sobrecarga se define como $[\text{peso inyectado} \cdot 100 / \text{MFW}]$. El sobrecarga se expresa en porcentaje.
- Factor de empaquetamiento: El factor de empaquetamiento se define como $[\text{densidad moldeada} / \text{FRD}]$. El factor de empaquetamiento se expresa como un número sin unidad.
- 25 Presión: Las presiones pueden ser o presión de aire en el molde o presión de masa de espuma en las paredes del molde. Todas las presiones se expresan en presión absoluta, con la unidad hPa (o mbar). La presión de referencia es 1000 mbar=1000 hPa=aproximadamente 1 atmósfera a nivel del mar=0 bar.
- 30 La inyección de una formulación de espuma de electrodomésticos en un molde mantenido a una presión interna baja permite la formación de espuma sin agente de soplado físico auxiliar y con un bajo nivel de agua. Un bajo nivel de dióxido de carbono como agente de soplado en la espuma, tal como se produce a partir de la reacción de agua e isocianato, reduce el incremento de Lambda con el tiempo. Adicionalmente, la reducción de agua en las formulaciones de espuma permite una reducción en la cantidad de consumo de isocianato.
- En la presente invención, se pueden procesar sistemas más viscosos debido o al tipo de polioliol o debido a la reactividad rápida (catálisis aumentada) de la masa de espumación. La presente invención tiene una ausencia de agente de soplado físico que reduce las emisiones de compuestos orgánicos volátiles tras la eliminación de un dispositivo que contiene dicha espuma.
- 35 El método del primer aspecto de la presente invención es adecuado para su uso con cualquier formulación de poliuretano que tiene solamente el agente de soplado químico requerido. Sin embargo, ciertas formulaciones son particularmente adecuadas para el uso en el método reivindicado.
- 40 Se prefiere que el componente de polioliol comprenda uno o más polioliol de alta funcionalidad particularmente aquellos que tienen una funcionalidad de al menos 5, más preferiblemente que tienen una funcionalidad de 5 a 8. Los iniciadores para tales polioliol incluyen, por ejemplo, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros azúcares, y similares. Se prefiere que la molécula iniciadora tenga una funcionalidad de 6, y en particular sea sorbitol. Tales polioliol funcionales superiores tendrán un número de hidroxilos medio de aproximadamente 200 mg KOH/g a aproximadamente 850 mg KOH/g , preferiblemente de aproximadamente 300 mg KOH/g a aproximadamente 770 mg KOH/g .
- 45 El polioliol de alta funcionalidad, preferiblemente tales polioliol, comprenderán generalmente de 10 a 90% en peso de la cantidad total de polioliol presente, más preferiblemente de 25 a 75% y aún más preferiblemente de 40 a 60% en peso.
- 50 El polioliol de alta funcionalidad puede ser un polioliol de poliéter o un polioliol de poliéster. Sin embargo, se prefiere que sea un polioliol de poliéter. El polioliol de poliéter es normalmente un polioxipropileno, un polioxietileno o una combinación de los mismos, o como un copolímero de bloques o como copolímero aleatorio. Se prefieren particularmente los polioliol de polioxipropileno.

El componente polioli comprende preferiblemente uno o más otros polioles. Se prefiere incluir al menos un polioli de baja funcionalidad junto con el polioli de alta funcionalidad. Un polioli de baja funcionalidad es uno que tiene una funcionalidad de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3. Los iniciadores preferidos incluyen glicerina y propilenglicol.

5 Los polioles de baja funcionalidad pueden ser polioles de poliéter o polioles de poliéster. Sin embargo, se prefiere utilizar polioles de poliéter. El polioli de poliéter es normalmente un polioxipropileno, un polioxietileno o una combinación de los mismos, o como un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio, siendo preferido el polioxipropileno.

10 La composición de polioli o polioli tendrá generalmente un número de hidroxilo de 100 mg KOH/g a 1.200 mg KOH/g. Preferiblemente, el número de hidroxilo es de 100 mg KOH/g a 500 mg KOH/g y más preferiblemente de 110 mg KOH/g a 300 mg KOH/g.

El polioli o polioles de baja funcionalidad están preferiblemente presentes en una cantidad de 5 a 60% en peso de la cantidad total de polioli presente. Preferiblemente, el polioli de baja funcionalidad está presente en una cantidad de 15 a 55% en peso, más preferiblemente de 20 a 50% en peso.

15 Los polioles de baja funcionalidad son generalmente conocidos y se describen en publicaciones tales como High Polymers, Vol. XVI; "Polyurethanes, Chemistry and Technology", por Saunders y Frisch, Merscience Publishers, Nueva York, Vol. I, pp. 32-42, 44-54 (1962) y Vol. II, Pp. 5-6, 198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry por K. J. Saunders, Chapman y Hall, Londres, pp. 323-325 (1973); y Developments in Polyurethanes, Vol. I, J.M. Burst, ed., Applied Science Publishers, pp. 1-76 (1978). Los representantes de polioles adecuados incluyen poliéster, polilactona, poliéter, poliolefina, polioles de policarbonato y otros polioles diversos. Si se desea, la formulación de polioli también puede contener polioles de copolímeros tales como los de estireno/acrilonitrilo (SAN), productos de poliadición de poliisocianato (PIPA) o poliurea polioles (PHD).

25 En realizaciones preferidas, pueden estar presentes también polioles adicionales en el componente de polioli. Los polioles adecuados incluyen polioles formados a partir de mezclas de iniciadores tales como un iniciador de alta funcionalidad y un iniciador de funcionalidad inferior tal como glicerina para dar polioles coiniaciados que tienen funcionalidad de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y preferiblemente un peso equivalente de hidroxilo de 100 mg KOH/g a 200 mg KOH/g. Tales componentes están preferiblemente presentes en una cantidad de 10 a 30% en peso de la cantidad total de polioli presente.

30 Aunque generalmente se prefiere utilizar un componente de polioli o polioli que tenga una viscosidad baja para facilitar el tratamiento, las condiciones del procedimiento de la presente invención permiten el uso de una formulación de polioli que tiene una viscosidad de 3000 mPas o superior (medida a 25°C) sin el agente de soplado auxiliar. Las formulaciones de polioli que tienen mayor viscosidad dan como resultado viscosidades más altas de la formulación del sistema. Se cree que una viscosidad más alta de la formulación del sistema dificulta el drenaje de líquidos en la estructura de celda durante el crecimiento de la espuma dando un tamaño de celda más pequeño que ayuda a obtener valores lambda inferiores con buena retención en el tiempo.

35 Los polioles forman la mayor parte de la formulación de polioli. Se prefiere que el componente de polioli comprenda de 40 a 95 por ciento en peso de la formulación de polioli, preferiblemente de 60 a 95 por ciento en peso y más preferiblemente de 70 a 95 por ciento en peso. El equilibrio de la formulación de polioles se compone de catalizadores, reticulantes, extensores de cadena, tensioactivos, rellenos y otros aditivos.

40 En una realización preferida de la presente invención, se proporciona uno o más catalizadores. Los catalizadores de poliuretano proporcionan tres fines principales, a saber, actúan como catalizadores de curado, catalizadores de soplado y catalizadores de trimerización. Se prefiere que el paquete catalítico proporcione al menos dos de los catalizadores de curado, catalizadores de soplado y catalizadores de trimerización. Se prefiere además que estén presentes los tres tipos de catalizadores.

45 Aunque se sabe que algunos catalizadores pueden promover tanto el soplado como el curado (los denominados catalizadores "equilibrados"), tales se diferencian convencionalmente por su tendencia a favorecer la reacción de soplado (reacción de urea o agua e isocianato), en el caso del catalizador de soplado, o la reacción de curado (reacción de uretano o polioli e isocianato), en el caso del catalizador de curado. En algunas realizaciones no limitantes, un catalizador que técnicamente puede catalizar tanto soplado como curado se puede seleccionar por su tendencia menos favorecida, por ejemplo, curado, y combinado con otro catalizador dirigido más hacia el otro fin, por ejemplo, soplado, y viceversa.

50 Ejemplos de catalizadores de soplado adecuados que pueden tender a favorecer la reacción de urea son aminas terciarias de cadena corta o aminas terciarias que contienen al menos un oxígeno y pueden incluir bis-(2-dimetilaminoetil)éter; pentametildietileno-triamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina o urea. En una realización, una combinación de bis(dimetilaminoetil) éter y dipropilenglicol puede ser un catalizador de soplado eficaz, por ejemplo, en una proporción de 70/30 por ciento en peso. También se pueden seleccionar combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Ejemplos de catalizadores de curado adecuados que pueden tender a favorecer la reacción de uretano incluyen, generalmente, amidinas, aminas terciarias, compuestos organometálicos y combinaciones de los mismos. Éstos pueden incluir, pero no se limitan a, amidinas tales como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, y sus sales.

- 5 Los compuestos organometálicos pueden incluir compuestos de organoestaño, tales como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, p. ej., diacetato de estaño(II), dioctanoato de estaño(II), dietilhexanoato de estaño(II) y dilaurato de estaño(II) y sales de dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, p. ej. diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño. También se pueden seleccionar sales de bismuto de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como, por ejemplo, octanoato de bismuto. Los compuestos organometálicos se pueden seleccionar para uso solos o en combinaciones, o, en algunas realizaciones, en combinación con una o más de las aminas altamente básicas enumeradas anteriormente.

- 15 Ejemplo de catalizadores capaces de promover tanto las reacciones de soplado como de curado son aminas terciarias cíclicas o aminas de cadena larga que contienen varios nitrógenos tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil- y N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina y hexanodiamina, pentametildietilentriamina, tetrametildiaminoetil éter, bis (dimetilamino-propil)urea, dimetilpiperazina, dimetilciclohexilamina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo [3.3.0] octano, trietildiamina (TEDA).

- 20 También se pueden seleccionar otra clase de catalizadores tanto para las reacciones de soplado como de curado, son compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina. También se pueden emplear eficazmente combinaciones de cualquiera de los anteriores.

- 25 Ejemplos de catalizadores de soplado, curado o soplado/curado comercialmente disponibles incluyen NIAX A-4, NIAX A6, POLYCAT 6, POLYCAT 5, POLYCAT 8, Njax A1; POLYCAT 58, DABCO T, DABCO NE 300, TOYOCAT RX 20, DABCO DMDEE, JEFFCAT ZR 70, DABCO™ 33 LV, NIAX A-33, DABCO R-8020, NIAX TMBDA, POLYCAT 77, POLYCAT 6, POLYCAT 9, POLYCAT 15, JEFFCAT ZR 50, TOYOCAT NP, TOYOCAT F94, DABCO NEM, etc. Los catalizadores POLYCAT y DABCO están disponibles de Air Products; Los catalizadores TOYOCAT están disponibles de Tosho Corporation; Los catalizadores NIAX están disponibles de Momentive Performance Material; y los catalizadores JEFFCAT están disponibles de Huntsman.

Algunos de estos catalizadores siendo sólidos o cristales se disuelven en el disolvente apropiado que puede ser poliol, agua, agente de soplado, DPG o cualquier portador compatible con la espumación de poliuretano

- 30 Una tercera clase de catalizadores es el catalizador de trimerización, capaz de promover la reacción del isocianato sobre sí mismo. Tris (dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas tales como 1,3,5-tris (N, N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina; DABCO TMR 30; DABCO K 2097 (acetato de potasio), DABCO K15 (octoato de potasio); POLYCAT 41, POLYCAT 43, POLYCAT 46, DABCO TMR, CURITHANE 52; hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametilamonio; hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio; alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido de sodio e isopropóxido de potasio; y sales de metales alcalinos de ácidos grasos de cadena larga que tienen de 10 a 20 átomos de carbono y, en algunas realizaciones, grupos hidroxilo colgantes.

Algunos de estos catalizadores son sólidos o cristales y se pueden disolver en el disolvente adecuado que puede ser el poliol, agua, dipropilenglicol o cualquier otro portador con la composición de la espumación de poliuretano.

- 40 En una realización particular, la cantidad combinada de catalizadores, sin considerar los disolventes, es mayor que aproximadamente 1,7 por ciento, basado en el peso de la formulación de poliol. En algunas realizaciones, la cantidad combinada de catalizadores de soplado y curado es del 2 por ciento o mayor de la formulación de poliol. Generalmente, el nivel de catalizador de soplado y curado es menor que 5 por ciento de la formulación de poliol. La cantidad de catalizador puede variar basado en las temperaturas de los materiales.

- 45 Si se desea, se pueden incorporar diversos aditivos en la mezcla de reacción para producir las espumas rígidas de la presente invención. Ejemplos son extensores de cadena, agentes reticulantes, sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, retardantes de llama, rellenos, colorantes, pigmentos, inhibidores de hidrólisis, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

- 50 En una realización preferida se incluyen extensores de cadena y/o agentes reticulantes. A diferencia de los polioles, estos no son polímeros por derecho propio. Los extensores de cadena se utilizan para unir cadenas de poliuretano de peso molecular menor para formar cadenas de poliuretano de peso molecular mayor, y generalmente se agrupan porque tienen una funcionalidad igual a 2. Están representados normalmente por moléculas de cadena relativamente corta o de peso molecular bajo tales como hidroquinona di(hidroxietyl) éter, etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol (BDO), neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, metildietanolamina, fenildietanolamina, combinaciones de los mismos y similares. Se utilizan particularmente frecuentemente 1,4-butanodiol (BDO), dietilenglicol (DEG) y combinaciones de los mismos.

Los agentes reticulantes sirven para promover o regular la unión covalente intermolecular entre cadenas poliméricas, enlazándolas entre sí para crear una estructura más rígida. Se agrupan generalmente los agentes reticulantes que tienen una funcionalidad igual a 3 o más. También se representan normalmente por moléculas de cadena relativamente corta o de peso molecular bajo tales como glicerina, etanolamina, dietanolamina, trimetilolpropano (TMP), 1,2,6-hexanotriol, trietanol-amina, pentaeritritol, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil)etilendiamina, dietiltoluendiamina, dimetiltirotoluenodiamina, combinaciones de los mismos y similares. Se utilizan particularmente frecuentemente glicerina, 1,4-trimetilolpropano (TMP) y combinaciones de los mismos.

Algunas moléculas pueden contribuir tanto a la extensión de la cadena como a la reticulación. Los expertos en la técnica estarán familiarizados con una amplia gama de extensores de cadena y/o agentes de reticulación adecuados. Cuando se utiliza, el reticulante y/o el extensor de cadena se pueden utilizar en una cantidad de hasta 8% en peso de la formulación de polioli.

Sustancias tensioactivas adecuadas son, por ejemplo, compuestos que sirven para ayudar a la homogeneización de los materiales de partida y también pueden ser adecuados para regular la estructura de celda de la espuma. Éstos se suministran bajo las marcas registradas NIAx™, DABCO™ y TEGOSTAB™ por Momentive, Air Products y Degussa, respectivamente. Otros ejemplos que se pueden mencionar son los emulsionantes tales como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos y también las sales de amina de ácidos grasos, p. ej., oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, p. ej., sales de metales alcalino o de amonio de ácido dodecibenceno o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico. Los estabilizadores de espuma incluyen, por ejemplo, copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquifenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aceites parafínicos, aceite de ricino o ésteres de ricinoleato, aceite rojo de Turquía y aceite de cacahuete y reguladores de celda tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Los acrilatos oligoméricos descritos anteriormente que tienen radicales polioxilquileno y fluoroalcano como grupos laterales son también adecuados para mejorar la acción emulsionante, la estructura de celda y/o estabilizar la espuma. Las sustancias tensioactivas se emplean normalmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 4 partes por 100 partes de formulación de polioli. Los agentes, tales como los perfluoroalcanos, son aditivos importantes en el campo de las espumas rígidas, ya que ayudan a regular la estructura de celda de la espuma, por lo tanto se pueden utilizar con la presente invención. En la presente invención se puede utilizar cualquier retardante de llama sólido o líquido conocido. Generalmente, tales agentes retardantes de llama son fosfatos sustituidos con halógeno, ésteres de fosfato, ésteres de fosfonato y agentes incombustibles inorgánicos. Generalmente, tales agentes retardantes de llama son fosfatos sustituidos con halógeno, agentes incombustibles inorgánicos o compuestos organofosfóricos. Los fosfatos comunes sustituidos con halógeno son fosfato de tricresilo, tris (1,3-dicloropropil) fosfato, tris(2,3-dibromopropil) fosfato, tris(2-cloropropil) fosfato, cloropropil bis(bromopropil) fosfato y tetrakis(2-cloroetil) etilendifosfato. Los retardantes de llama inorgánicos incluyen fósforo rojo, óxido de aluminio hidratado, trióxido de antimonio, sulfato de amonio, grafito expandible, cianurato de urea o melamina o mezclas de al menos dos retardantes de llama. En general, cuando están presentes, se añaden retardantes de llama a un nivel de 5 a 50 partes en peso, preferiblemente de 5 a 25 partes en peso del retardante de llama por 100 partes en peso de la formulación de polioli.

Ejemplos de rellenos incluyen talcos, arcillas, sílices, carbonatos de calcio, grafitos, vidrios, negro de carbón, polvos de plástico tales como ABS; fibras de vidrio u otras cerámicas, o polímeros tales como poliamida, propileno o espuma de poliuretano reciclado. Los rellenos se pueden utilizar en una cantidad de hasta 20% en peso de la formulación de polioli.

Poliisocianatos adecuados utilizados en la presente invención son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alicíclicos, arilalifáticos, aromáticos y derivados de los mismos. Dichos derivados incluyen alofonato, biuret y prepolímero terminado en NCO. Se prefieren los isocianatos aromáticos, especialmente poliisocianatos aromáticos. Se prefiere el uso de diisocianatos aromáticos tales como isómeros de diisocianato de tolueno (TDI), TDI bruto, isómeros de diisocianato de difenilmetano, m- y p-fenildiisocianato y polimetileno polifenil poliisocianato de mayor funcionalidad; triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-trifenilmetano triisocianato y 2,4,6-tolueno triisocianato, tetraisocianatos aromáticos, isocianatos alifáticos tales como 1,6-diisocianato de hexametileno e isocianatos alicíclicos tales como difenildiisocianato de hidrometileno.

En una realización, se prefiere utilizar polimetileno polifenil-poliisocianatos (MDI). Como se utiliza en la presente memoria, MDI se refiere a poliisocianatos seleccionados entre isómeros de diisocianato de difenilmetano, polifenil polimetileno poliisocianato y derivados de los mismos que tienen al menos dos grupos isocianato. El MDI bruto, polimérico o puro se puede hacer reaccionar con polioles o poliaminas para producir MDI modificado. El MDI tiene ventajosamente una media de 2 a 3,5, y preferiblemente de 2,0 a 3,2 grupos isocianato por molécula. Especialmente preferidos son los polifenil poliisocianatos con puentes de metileno y sus mezclas con diisocianato de difenilmetano bruto, debido a su capacidad para reticular el poliuretano. El MDI bruto contiene preferiblemente de 30 a 60 por ciento de isómeros de diisocianato de difenilmetano.

En la práctica de esta invención se pueden utilizar también mezclas de isocianatos y poliisocianatos brutos poliisocianatos así como prepolímeros MDI y TDI, mezclas de los mismos con MDI polimérico y monomérico. La cantidad total de poliisocianato utilizada para preparar la espuma en la presente invención debe ser suficiente para proporcionar un índice de reacción de isocianato de 100 a 300. Preferiblemente, el índice es de 105 a 200. Más

preferiblemente, el índice es de 110 a 160. Un índice de reacción de isocianato de 100 corresponde a un grupo isocianato por átomo de hidrógeno reactivo con el isocianato presente, tal como el agua y la composición de polioli.

5 El método de la presente invención se lleva a cabo en ausencia de agentes de soplado físicos tales como hidrocarburos, alcoholes monofuncionales, acetales o hidrocarburos parcialmente halogenados y formiato de metilo o gases raros tales como Krypton o Xenon.

10 El agente de soplado a utilizar consiste en al menos un agente de soplado químico. La cantidad total de agente de soplado químico está presente en un nivel de 1 por ciento en peso a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación de polioli (la formulación excluyendo el isocianato). Preferiblemente, la cantidad de agente de soplado químico es de 2,5 a 4,5 por ciento en peso y más preferiblemente de 2,5 a 3,5 por ciento en peso. Un contenido de agente de soplado químico que es demasiado alto puede conducir a una mayor fragilidad y conductividad térmica de la espuma y al envejecimiento de la espuma (aumento con el tiempo de la conductividad térmica debido a la difusión de gas de la celda de CO₂ formado fuera de la espuma). El agente de soplado es preferiblemente agua o ácido fórmico, siendo particularmente preferida el agua.

15 El catalizador, el agente de soplado y otros componentes opcionales se mezclan preferiblemente con los componentes de polioli. La espuma se prepara mezclando la formulación de polioli y los componentes de isocianato a aproximadamente 20°C en presencia del soplado e inyección en una cavidad de moldeo que tiene una presión de aire interna por debajo de la presión de referencia de 1000 hPa (mbar) y bajo condiciones tales que los polioles y poliisocianato(s) reaccionan y curan. Normalmente no es necesario precalentar los componentes o aplicar calor a la mezcla de reacción para obtener una buena reacción y cura, pero se puede utilizar calor si se desea. Sin embargo, la cavidad moldeo generalmente se calienta, preferiblemente de 30 a 60°C, más preferiblemente de 40 a 50°C, para proporcionar una adherencia eficaz de la espuma al molde o al revestimiento de plástico y de metal. El molde tiene una presión de aire interna, de acuerdo con esta invención, que es suficiente para proporcionar un buen relleno con la composición de espumación utilizada. La presión interna del molde puede variar entre 300 y 950 hPa (mbar), preferiblemente entre 400 y 900 hPa (mbar), y más preferiblemente entre 500 y 850 hPa (mbar). La presión de aire interna se controla de manera que la densidad moldeada se puede obtener con el equilibrio correcto de llenado frente al tiempo de gelificación. Alternativamente, se puede realizar la aplicación de vacío justo después de la inyección de la composición de espumación, pero esta no es la opción preferida. Por inyección bajo presión reducida en el molde, o aplicando vacío justo después de la inyección, permite que la composición de espumación circule y llene la cavidad más rápido y más eficientemente que con la tecnología actual basada en la presión atmosférica, por lo tanto las se pueden utilizar las formulaciones de espuma más viscosas o más reactivas con la presente invención. Las técnicas para aplicar un vacío parcial a una cavidad de moldeo son conocidas en la técnica, véase por ejemplo las patentes de EE.UU. 5,454,582 y 5,972,260. Antes de la inyección bajo presión reducida en la cavidad de moldeo, la cavidad puede ser purgada con un gas inerte, tal como nitrógeno, por razones de seguridad cuando se utilizan agentes de soplado inflamables en la formulación de espuma.

35 La densidad moldeada de la espuma es generalmente de 35 a 50 kg/m³. Para obtener las espumas dentro del intervalo de densidad deseado bajo el vacío parcial empleado y para asegurar que toda la cavidad de moldeo se llena adecuadamente, el molde se llena generalmente hasta un factor de empaquetamiento mayor que 1,03 y no es más alto que 1,9. Preferiblemente, el factor de empaquetamiento se ajusta de 1,06 a 1,6 y más preferiblemente de 1,1 a 1,5. El tiempo de desmoldeo está determinado por el tiempo necesario para que un objeto espumado tal como un refrigerador sea suficientemente estable dimensionalmente cuando se extrae de la plantilla. El tiempo de desmoldeo es deseablemente de 5 a 15 minutos, preferiblemente menos de 13 minutos, y más preferiblemente de 5 a 12 minutos para armarios refrigerados estándar con un espesor de pared de 4 a 7 cm, paredes más gruesas requerirán obviamente tiempos de desmoldeo más largos, p ej.. 20 minutos para un espesor de 12 cm. Una manera de comparar el comportamiento del tiempo de desmoldeo de la formulación de poliuretano es medir la expansión posterior de las espumas moldeadas sin revestimientos, producidas con las diferentes formulaciones de poliuretano. La medida se realiza 24 horas después de espumación. Las espumas se desmoldean en diferentes momentos para permitir una expansión suficiente de la masa que se puede comparar con respecto al espesor del molde original. La expansión posterior (en el instante t) es el espesor máximo de la espuma dividido por el espesor del molde. Los resultados se expresan en porcentaje. Actualmente, se considera aceptable una deformación total del 5% en la dimensión de ancho de un armario refrigerado.

55 Las espumas rígidas de poliuretano producidas a partir del procedimiento de la presente invención se utilizan preferiblemente como aislante térmico para cavidades de relleno de espuma en armarios refrigerados, principalmente para aplicaciones comerciales de electrodomésticos, como aislantes de depósitos de almacenamiento de agua caliente y en aplicaciones de procedimientos discontinuos de tuberías en tuberías (PIP, en inglés pipe-in-pipe). Los productos también se pueden utilizar como un elemento compuesto en tales aplicaciones.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención y no se deben interpretar como limitantes de ninguna manera.

Una descripción de las materias primas utilizadas en los ejemplos es como sigue:

Poliol 1 Un polioliolpropileno poliéter polioli iniciado con sorbitol; Número de hidroxilo 482; Funcionalidad (F)=6

ES 2 641 305 T3

Poliol 2 Un polioxipropileno polioliol iniciado con triol (glicerina) con un peso molecular de aproximadamente 1000; Número de hidroxilo 156; Funcionalidad (F)=3

Poliol 3 Un polioxipropileno polioliol iniciado con propilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 1000; Número de hidroxilo 110; Funcionalidad (F)=2

5 Polioliol 4 Un polioxipropileno polioliol iniciado con sacarosa/glicerina; Número de hidroxilo 360; Funcionalidad (F)=4,6

Catalizador 1 Pentametildietilentriamina (PMDETA)

Catalizador 2 N,N-dimetilciclohexil amina (DMCHA)

Catalizador 3 N,N-dimetilbencilamina (DMBA)

Tensioactivo Tensioactivo de silicona, copolímero polisiloxano poliéter

10 Retardante de llama Fosfato de trietilo (TEP)

Aditivo Acetato de potasio (31,5%) en dietilenglicol (68,5%)

Isocianato Polifenilisocianato de polimetileno; Funcionalidad 2.7; Contenido de isocianato 27%.

15 Todas las espumas se preparan utilizando una máquina Cannon de alta presión equipada con un cabezal mezclador unido al orificio de inyección del molde, en un laboratorio donde la presión atmosférica es de aproximadamente 1.000 hPa (o mbar). La premezcla y el isocianato se inyectan a una presión de 9×10^6 pascales (90 bares) o superior. El molde Brett está hecho de aluminio con dimensiones de 194x35x6 cm y no tiene ventilación para permitir la creación de una presión baja en el molde durante la espumación, por lo tanto no hay extrusión de la masa de espumación. La presión interna del molde se controla a través de una tubería conectada a un tanque de amortiguación de 500 litros que está conectado a una bomba de vacío de capacidad media (1500 l/min). El vacío en el tanque de amortiguación, y por lo tanto la presión de aire en el molde, se mantiene con válvulas de control. Las espumas producidas en este molde Brett se pueden utilizar para medir la densidad moldeada, la distribución de la densidad y la resistencia a la compresión. Las propiedades de adherencia de la espuma (resistencia de unión a la tracción) a los sustratos metálicos se miden mediante la producción de paneles sandwich Brett con dos revestimientos metálicos en la parte superior e inferior de los paneles. La temperatura del molde es de 20 aproximadamente 45°C. El agente de liberación aplicado al molde es ACMOS 37-7900, suministrado por Acmos. 25

La resistencia a la compresión de la espuma en kPa se mide según EN ISO 844 (2009).

Las propiedades de adherencia de la espuma en kPa se miden de acuerdo con EN 14509 (2008).

Ejemplos

Las formulaciones se produjeron de acuerdo con los componentes de la Tabla 1 siguiente.

| | Sistema 1 | Sistema 2 |
|--------------------------|-----------|-----------|
| Poliol 1 | 40,4 | 40,8 |
| Poliol 2 | 18 | 18,2 |
| Poliol 3 | 9 | 9,3 |
| Poliol 4 | 16,5 | 16,6 |
| Retardante de llama | 8 | 8 |
| Tensioactivo de silicona | 2 | 2 |
| Catalizador 1 | 0,1 | 0,1 |
| Catalizador 2 | 0.4 | 0.45 |
| Catalizador 3 | 1.1 | 1.1 |

ES 2 641 305 T3

| | Sistema 1 | Sistema 2 |
|------------------|-----------|-----------|
| Aditivo | 0.4 | 0.4 |
| Agua | 4.05 | 3.05 |
| Total | 100.0 | 100.0 |
| Isocianato | 150 | 134 |
| Relación ISO/POL | 150/100 | 134/100 |

Tabla 1

Las formulaciones de polioli se mezclaron con el isocianato y se inyectaron en un molde a presión ambiente de aproximadamente 1000 hPa (mbar) para producir espuma estándar (Ejemplos Comparativos 1 y 3) y los moldes se mantuvieron a 800 hPa (mbar) (Ejemplo Comparativo 2 y Ejemplo 1).

| | Sistema 1 | | Sistema 2 | |
|--|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo 2 |
| Presión de inyección | 1000 kPa (1 bar) | 800 kPa (0.8 bar) | 1000 kPa (1 bar) | 800 kPa (0.8 bar) |
| CT (s) | 13-14 | 13-14 | 10-11 | 10-11 |
| GT (s) | 70 | 70 | 65 | 65 |
| TFT (s) | | | 98 | 98 |
| FRD (kg/m ³) | 27,5 | 27,5 | 32.4 | 32,4 |
| Índice de flujo BRETT 40°C DMT 12 min | 1,425 | 1,172 | 1,377 | 1,082 |
| % Sobrecarga | 14,7 | 29,7 | 15 | 28 |
| Densidad Moldeada (kg/m ³) | 44,96 | 41,93 | 51,3 | 45 |
| Densidad media de la densidad | 1,086 | 0,844 | 1,082 | 0,730 |
| Media de la resistencia a la compresión general (KPa) | 253,1 | 225,2 | 324,3 | 250,7 |
| Media de la resistencia de unión a la tracción (kPa) Zona superior | 167,4 | 166,5 | 185,7 | 181,7 |
| Exp. corregido 8min (mm) | 4,6 | 3,3 | 4,82 | 3,0 |

Tabla 2

- 5 Como se puede ver en el Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 2, sistema 1, el moldeado al 15 por ciento de sobrecarga conduce a una densidad aplicada de 45 kg/m^3 . La reducción del 20 por ciento en la presión de aire del molde en el Ejemplo 1 conduce a la reducción esperada en la densidad de espuma. De hecho, se tuvo que aplicar un sobrecarga mucho más alto de lo normal a presión reducida para evitar la inmediata contracción de la espuma resultante. La espuma producida con densidad moldeada de $41,83 \text{ kg/m}^3$ se mantuvo dimensionalmente estable. Los resultados muestran que los valores de desviación de la densidad en todo el artículo moldeado se mejoran a una presión de 800 kPa (mbar) en el molde. Además, la reducción del 20 por ciento en la presión del aire del molde conduce también a una mejora significativa de las propiedades de desmoldeo de la espuma, como se demuestra por los valores de expansión de la espuma después de 8 minutos de tiempo de desmoldeo en el Ejemplo 1.
- 10 El Ejemplo particularmente preferido (Ejemplo 2) aprovecha el contenido de agua reducido para mejorar la propiedad de adherencia del sistema PU manteniendo la misma densidad aplicada. En el Ejemplo Comparativo 2, un contenido de agua más bajo conduce, en condiciones de presión ambiente de referencia, a propiedades de adherencia mejoradas si se compara con el Ejemplo Comparativo 1. Sin embargo, el Ejemplo Comparativo 2 muestra que la
- 15 reducción del nivel de agua del 4 al 3 por ciento en la mezcla de poliols conduce a una densidad muy alta y consecuentemente inaceptable ($51\text{-}52 \text{ kg/m}^3$), a pesar de una mejora de la resistencia de unión a la tracción tracción (adherencia de la espuma). En el Ejemplo 2, según la presente invención, cuando se aplica una presión reducida a la cavidad de moldeado, se ven ambos efectos positivos del menor contenido de agua sobre las propiedades de adherencia y una densidad aplicada aceptable tal como se procesa en la aplicación de la tecnología actual. Además,
- 20 el Ejemplo 2 mantiene una reducción de los valores de desviación de la densidad de espuma en todo el artículo moldeado y una mejora significativa de las propiedades de desmoldeo de la espuma.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una espuma de poliuretano rígida moldeada que comprende:
inyectar en una cavidad de moldeo cerrada una mezcla de reacción con un factor de empaquetamiento de 1,03 a 1,9, en donde la cavidad de moldeo está bajo una presión de 300 a 950 kPa (mbar), en donde la mezcla de reacción comprende:
- 5
- a) un poliisocianato orgánico;
 - b) una composición de polioliol;
 - c) un catalizador;
 - d) opcionalmente sustancias auxiliares y/o aditivos; y
- 10
- e) un componente de agente de soplado químico en una cantidad de 1 a 5 por ciento en peso basado en el peso total de los componentes b) a e), comprendiendo el componente de agente de soplado químico al menos un agente de soplado químico, en donde el componente de agente de soplado químico es el único agente de soplado.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde el agente de soplado químico es agua.
3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el factor de empaquetamiento está en el intervalo de 1,1 a 1,5.
- 15
4. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en donde la presión de la cavidad de moldeo es de 0,7 a $0,9 \times 10^6$ pascales (0,7 a 0,9 bares).
5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la espuma tiene una densidad aplicada de 35 a 50 kg/m^3 .
- 20
6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente b) comprende un polioliol que tiene una funcionalidad de 5 a 8.
7. Un método según la reivindicación 5, en donde el componente b) comprende adicionalmente al menos un polioliol que tiene una funcionalidad de 2 a 4.
8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, en donde al menos un polioliol que tiene una funcionalidad de 5 a 8 comprende de 35 a 65 por ciento en peso del componente b).
- 25
9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de reacción comprende adicionalmente un tensioactivo de silicona.
10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador comprende al menos uno de un catalizador gelificante, un catalizador de soplado y un catalizador de trimerización.
- 30
11. Un método según la reivindicación 9, en donde el catalizador comprende al menos dos de un catalizador gelificante, un catalizador de soplado y un catalizador de trimerización.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agua está presente en una cantidad de 2,5 a 3,5 por ciento en peso.
- 35
13. Un método para fabricar un armario refrigerado, un depósito de almacenamiento de agua caliente o un sistema de aislamiento de tubería en tubería, que comprende la etapa de fabricar una espuma de poliuretano rígida moldeada de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.