

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 287**

51 Int. Cl.:

C08G 18/09 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013 PCT/EP2013/055089**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135746**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013 E 13708842 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2825577**

54 Título: **Espuma rígida de poliuretano de baja densidad expandida completamente con agua**

30 Prioridad:

15.03.2012 IT MI20120401

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

02.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GIROTTI, CECILIA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 657 287 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

Espuma rígida de poliuretano de baja densidad expandida completamente con agua

ANTECEDENTES

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere al campo de las composiciones y procesos de poliuretano expandidos completamente con agua. Más particularmente, se refiere a procesos y composiciones para preparar espumas rígidas sopladas con agua que exhiben una buena estabilidad y adherencia de la espuma incluso a bajas densidades.

Antecedentes de la técnica

- 10 Los procesos para preparar composiciones de poliuretano rígidas sopladas con agua completa han sido parte de una tecnología bien establecida que ha tenido un éxito comercial significativo. Tales composiciones se utilizan con frecuencia en la industria de la cadena de frío, para garantizar un control de temperatura estrecho para productos tales como productos farmacéuticos, vacunas y alimentos a lo largo de sus ciclos de almacenamiento y envío. Sin embargo, aquellos involucrados en industrias relevantes han reconocido por largo tiempo ciertos problemas que a menudo limitan la aplicación. En particular, los poliuretanos completamente hinchados con agua sufren un factor k
- 15 relativamente alto, debido a la presencia de dióxido de carbono dentro de las celdas de espuma, limitando así las aplicaciones que requieren una buena capacidad de aislamiento. Además, la densidad final de las espumas a menudo es más alta que la deseada.

- 20 Los procesos para preparar estas composiciones también pueden experimentar dificultades. Por ejemplo, las espumas pueden ser frágiles o sufrir una mala adhesión a sustratos debido a la concentración relativamente alta de urea que a menudo se forma en la superficie de estas espumas. Las espumas también pueden ser dimensionalmente inestables, debido a un coeficiente de difusión relativamente alto del dióxido de carbono a través de las paredes de las celdas, y el desmoldeo puede ser pobre debido a la naturaleza exotérmica relativamente alta de las reacciones de soplado con agua. Por lo tanto, los investigadores en el área reconocen que es difícil preparar espumas con propiedades mecánicas aceptables en las que el contenido de agua del polioliol formulado sea
- 25 significativamente superior al 4 por ciento en peso, basado en el peso del polioliol formulado como un todo. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de nuevos procedimientos y composiciones con la capacidad de utilizar altos niveles de agua como agente de soplado para evitar o reducir los problemas mencionados anteriormente.

- 30 El documento EP 2 184 305 describe espumas rígidas PIR producidas a partir de un componente de poliisocianato y un componente de polioliol que incluye al menos un poliéster polioliol y al menos un poliéter polioliol.

Sumario de la invención

- 35 En un aspecto, la invención proporciona una composición que comprende una formulación para preparar una espuma rígida de poliuretano, comprendiendo la formulación (1) al menos un componente de isocianato; (2) al menos un componente reactivo con isocianato que comprende en él (a) de 30 a 50% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un primer poliéter polioliol, que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 550 miligramos de potasio hidróxido por gramo de polioliol ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$) y una funcionalidad mayor que 5; (b) de 5 a 25% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de al menos un diol que tiene un valor de hidroxilo de 100 a 300 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de diol ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{gramo}$); y (c) de 15 a 35% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de al menos un segundo poliéter polioliol, que tiene una funcionalidad de 3 a 5; (3) de
- 40 1,5 a 5% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un catalizador seleccionado entre dimetilbencilamina, 1,2-dimetilimidazol y combinaciones de los mismos; (4) de más de 0 a 1% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un catalizador seleccionado de una sal de glicina, tris (dimetilaminometil) fenol y combinaciones de los mismos; (5) más de 4.1% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de agua como agente de soplado; y, opcionalmente, (6) cualquier constituyente o constituyentes adicionales; con la
- 45 condición de que los componentes 2 a 6 sumen 100 por ciento en peso y, en ausencia del componente de isocianato (1), la formulación tenga una viscosidad dinámica de 540 a 864 milipascales * segundos a 20 grados Celsius; que, cuando se hace reaccionar en condiciones de inyección única, forma una espuma rígida de poliuretano que tiene una relación de peso molecular a reticulación de 380 a 420. El método utilizado para determinar el peso molecular por reticulado se informa en Th. Broennumm, Actas de la Conferencia de la Sociedad de la Industria del Plástico
- 50 (SPI) 1991, p. 243.

En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para preparar una espuma rígida de poliuretano a partir de esta formulación.

Descripción detallada de las formas de realización

- 55 La presente invención proporciona una espuma sorprendentemente de baja densidad que, si se desea, puede ser soplada solo con agua, pero exhibe una buena procesabilidad de la formulación de espuma y propiedades

mecánicas que incluyen estabilidad dimensional de la espuma. Esta espuma requiere varios materiales diferentes para asegurar la iniciación, secuenciación, control y terminación correctos de los eventos de espuma para obtener el equilibrio deseado entre el flujo, la resistencia y el rendimiento del polímero y, por lo tanto, de las composiciones inventivas deseables.

5 (1) El componente de isocianato

Para preparar la espuma de poliuretano rígida de la invención, primero es necesario incluir en la formulación tanto un componente de poliisocianato como un componente reactivo con isocianato. El componente de poliisocianato se denomina en los Estados Unidos como el "componente A" (en Europa, como el "componente B"). La parte de la formulación que no incluye el componente de isocianato se denomina aquí componente B. La selección del
10 componente A se puede hacer a partir de una amplia variedad de poliisocianatos, que incluyen, pero no se limitan a aquellos que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se pueden emplear poliisocianatos orgánicos, poliisocianatos modificados, prepolímeros basados en isocianato y mezclas de los mismos. Estos pueden incluir además isocianatos alifáticos y cicloalifáticos, y en particular isocianatos aromáticos y, más particularmente, multifuncionales aromáticos. También son particularmente preferidos polifenil polimetilén poliisocianatos (PMDI).

15 Otros poliisocianatos útiles en la presente invención también incluyen diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y las mezclas isómeras correspondientes; 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas isoméricas; mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilén poliisocianatos (PMDI); y mezclas de PMDI y diisocianatos de tolueno. También son útiles para preparar los poliuretanos rígidos de la presente invención compuestos de isocianato alifáticos y cicloalifáticos tales como 1,6-hexametileno-diisocianato; 1-
20 isocianato-3,5,5-trimetil-1,3-isocianatometil-ciclohexano; 2,4- y 2,6-hexahidro-tolueno-diisocianato, así como las correspondientes mezclas isoméricas; 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrohexil-metenediisocianato, así como las correspondientes mezclas isoméricas. También se puede usar 1,3-tetrametilén xileno diisocianato con la presente invención.

También se usan ventajosamente para el componente A los denominados isocianatos multifuncionales modificados, es decir, productos que se obtienen a través de reacciones químicas de los diisocianatos y/o poliisocianatos
25 anteriores. Son ejemplos de poliisocianatos que contienen ésteres, ureas, biurets, alofanatos y preferiblemente carbodiimidas y/o uretoneiminas; diisocianatos o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. También se pueden usar poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretoneiminas y/o anillos isocianurato, que tienen contenidos en grupos isocianato (NCO) de 120 a 40 por ciento en peso, más preferiblemente de 20 a 35 por ciento en peso. Estos incluyen, por ejemplo, poliisocianatos basados en diisocianato de 4,4'-2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano y las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno y el correspondiente mezclas isoméricas; mezclas de diisocianatos de difenilmetano y PMDI; y mezclas de diisocianatos de tolueno y PMDI y/o diisocianatos de difenilmetano. Los prepolímeros adecuados para usar como el
30 componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención son prepolímeros que tienen contenidos de grupo NCO de 2 a 40 por ciento en peso, más preferiblemente de 4 a 30 por ciento en peso. Estos prepolímeros se preparan por reacción de los di- y/o poli-isocianatos con materiales que incluyen dioles y trioles de bajo peso molecular, pero también se pueden preparar con compuestos de hidrógeno activo multivalentes tales como di- y tri-aminas y di- y tri- thiols. Los ejemplos individuales son poliisocianatos aromáticos que contienen grupos uretano, que tienen preferiblemente contenidos de NCO de 5 a 40 por ciento en peso, más preferiblemente de 20 a 35 por ciento
40 en peso, obtenidos por reacción de diisocianatos y/o poliisocianatos con, por ejemplo, dioles, trioles de peso molecular más bajo. oxialquilenglicoles, dioxialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles que tienen pesos moleculares de hasta aproximadamente 800. Estos polioles pueden emplearse individualmente o en mezclas como di-/polioxialquilenglicoles. Por ejemplo, se pueden usar dietilenglicoles, dipropilenglicoles, polioxietilenglicoles, etilenglicoles, propilenglicoles, butilenglicoles, polioxipropilenglicoles y polioxipropilén-polioxietilenglicoles. También se pueden usar poliéster polioles, así como alquil dioles tales como butano diol. Otros dioles también útiles incluyen bishidroxietilo o bishidroxipropilbifenol A, ciclohexano dimetanol y bishidroxietil hidroquinona.

Son útiles como componente de poliisocianato de las formulaciones de prepolímero que pueden usarse en la presente invención: (i) poliisocianatos que tienen un contenido de NCO de 8 a 40 por ciento en peso que contiene grupos carbodiimida y/o grupos uretano, a partir de 4,4'-difenilmetano diisocianato o una mezcla de diisocianatos de 4,4' y 2,4' - difenilmetano; (ii) prepolímeros que contienen grupos NCO, que tienen un contenido de NCO de 2 a 35
50 por ciento en peso, basado en el peso del prepolímero, preparado por la reacción de polioles, que tiene una funcionalidad preferiblemente de 1,75 a 4 y un peso molecular de 800 a 15,000, con 4,4'-difenilmetanodiisocianato o con una mezcla de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianato y mezclas de (i) y (ii); y (iii) 2,4' y 2,6-tolueno-diisocianato y las correspondientes mezclas isoméricas.

55 El PMDI en cualquiera de sus formas es el poliisocianato más preferido para uso con la presente invención. Cuando se usa, preferiblemente tiene un peso equivalente de 125 a 300, más preferiblemente de 130 a 175, y una funcionalidad promedio de más de aproximadamente 1,5. Más preferido es una funcionalidad promedio de 1,75 a 3,5. La viscosidad dinámica del componente de poliisocianato es preferiblemente de 25 a 5.000 centipoises (cPs) (0.025 a aproximadamente 5 Pascal * segundos (Pa * s)), pero valores de 100 a 1.000 cP a 25°C (0.1 a 1 Pa * s) son preferidos para facilidad de procesamiento. Se prefieren viscosidades dinámicas similares cuando se seleccionan componentes de poliisocianato alternativos.
60

En resumen, entonces, el componente de poliisocianato de las formulaciones de la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en MDI, PMDI, un prepolímero de MDI, un prepolímero de PMDI, un MDI modificado y mezclas de los mismos. La cantidad total de este componente de poliisocianato, independientemente de su identificación en otro caso, es preferiblemente suficiente para que, con respecto al componente reactivo con isocianato en la formulación, proporcione un índice de reacción de isocianato de 100 a 300; más preferiblemente, el índice es de 100 a 200; y aún más preferiblemente de 100 a 160. El índice de isocianato es el equivalente estequiométrico de isocianato por equivalente de grupos reactivos de isocianato por 100.

(2) El componente reactivo con isocianato

El segundo requisito de la formulación de la invención es al menos un componente reactivo con isocianato. Por "reactivo con isocianato" se entiende que este componente tiene al menos un grupo funcional que reacciona con un grupo $-N = C = O-$. Por ejemplo, cuando el grupo funcional es un grupo hidroxilo ($-OH-$), el resultado es un enlace de uretano. Cuando el grupo funcional es un grupo amina ($-NH-$), el resultado es una urea. Cuando el reactivo es agua (H_2O), el resultado es dióxido de carbono. Otras reacciones también pueden ocurrir. En la invención, este componente reactivo con isocianato comprende al menos dos constituyentes, como se describe a continuación, y además contiene constituyentes adicionales, como también se describe a continuación. El componente reactivo con isocianato comprende al menos tres componentes necesarios.

(a) Un primer constituyente requerido del componente reactivo con isocianato es de 30 a 50% en peso, basado en el peso de la formulación excluyendo el componente de isocianato (es decir, porcentaje en peso basado en el peso total del componente B), de un primer poliéter poliol que tiene una funcionalidad nominal superior a 5. Este poliol tiene un índice de hidroxilo de 350 a 550 $mg_{KOH}/gramo$. En ciertas realizaciones preferidas, la cantidad de este componente es de 35 a 45% en peso. A menos que se indique lo contrario, la funcionalidad del poliol se refiere a la funcionalidad nominal.

Las moléculas iniciadoras particularmente adecuadas para este constituyente son sacarosa y/o sorbitol. La sacarosa puede obtenerse a partir de caña de azúcar o remolacha azucarera, miel, sorgo, arce azucarero, fruta y similares. Los medios de extracción, separación y preparación del componente de sacarosa varían dependiendo de la fuente, pero son ampliamente conocidos y practicados a escala comercial por los expertos en la técnica.

Por otro lado, el sorbitol se obtiene más a menudo a través de la hidrogenación de D-glucosa sobre un catalizador de hidrogenación adecuado. Los lechos fijos y los equipos similares son especialmente útiles para esta reacción. Los catalizadores adecuados pueden incluir, por ejemplo, catalizadores Raney™ (Grace-Davison), tales como los empleados en Wen, Jian-Ping, et. al., "Preparación de sorbitol a partir de hidrogenación de D-glucosa en un reactor de bucle de flujo de aire trifásico gaseoso-líquido-sólido", *The Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 4, pp. 403-406 (Wiley Interscience, 2004). Los catalizadores de níquel-aluminio y rutenio-carbono son solo dos de los muchos posibles catalizadores para esta reacción.

Alternativamente, la preparación de sorbitol puede comenzar con un hidrolizado de almidón que ha sido hidrogenado. El almidón es un material natural derivado del maíz, el trigo y otras plantas productoras de almidón. Para formar el hidrolizado, la molécula de polímero de almidón se puede romper en oligómeros más pequeños en el enlace de éter entre anillos de glucosa, para producir glucosa, maltosa y oligosacáridos y polisacáridos de mayor peso molecular. Las moléculas resultantes, que tienen anillos de glucosa hemiacetal como unidades terminales, se pueden hidrogenar para formar sorbitol, maltitol y oligo- y polisacáridos hidrogenados. Los hidrolizados de almidón hidrogenado están disponibles comercialmente y son baratos, a menudo en forma de jarabes, y proporcionan el beneficio adicional de ser un recurso renovable. Este método puede requerir además una separación de la glucosa, antes de la hidrogenación, o del sorbitol después de la hidrogenación, con el fin de preparar un poliol iniciado con sorbitol adecuado a partir de la misma. En general, la hidrogenación reduce o elimina la tendencia de las unidades terminales a formar hidroxialdehído en forma de glucosa. Por lo tanto, se pueden encontrar menos reacciones secundarias del sorbitol, como la condensación de Aldol y las reacciones de Cannizzaro. Además, el poliol final comprenderá cantidades reducidas de subproductos.

El poliol iniciado con sacarosa o sorbitol puede prepararse polimerizando óxidos de alquileo sobre el iniciador especificado en presencia de un catalizador adecuado. En una realización, cada uno de los iniciadores se puede alcoxilar individualmente en reacciones separadas y los polioles resultantes se pueden mezclar para conseguir el componente deseado del poliol formulado. En otra realización, los iniciadores pueden mezclarse entre sí antes de la alcoxilación, sirviendo de ese modo como coiniciadores, antes de preparar el componente de poliol que tiene un número y funcionalidad de hidroxilo objetivo.

Para llevar a cabo la alcoxilación, el óxido de alquileo o la mezcla de óxidos de alquileo se pueden añadir al iniciador o iniciadores en cualquier orden, y se pueden añadir en cualquier cantidad de incrementos o agregarse continuamente. Agregar más de un óxido de alquileo al reactor a la vez da como resultado un bloque que tiene una distribución aleatoria de las moléculas de óxido de alquileo, es decir, un denominado bloque heterótico. Para hacer un bloque polioxilalquileo de un óxido de alquileo seleccionado, se añade una primera carga de óxido de alquileo a una molécula iniciadora en un recipiente de reacción. Después de la primera carga, se puede agregar una segunda carga y la reacción puede completarse. Cuando la primera carga y la segunda carga tienen diferentes

composiciones relativas de óxidos de alquileo, el resultado es un bloque de polioxilalquileo. Con frecuencia se prefiere preparar polioles en bloque de esta manera en los que los bloques así formados sean todos óxido de etileno, o todo óxido de propileno, o todo óxido de butileno, pero también son posibles composiciones intermedias. Los bloques se pueden agregar en cualquier orden, y puede haber cualquier cantidad de bloques. Por ejemplo, es posible agregar un primer bloque de óxido de etileno, seguido de un segundo bloque de óxido de propileno. Alternativamente, se puede añadir un primer bloque de óxido de propileno, seguido de un bloque de óxido de etileno. El tercer y siguientes bloques también pueden ser agregados. La composición de todos los bloques se elige deseablemente para dar al material final las propiedades requeridas para su aplicación prevista.

En la presente invención, el primer poliéter poliol altamente funcional preferido, de acuerdo con una realización, es un poliol iniciado con sorbitol propoxilado que tiene un peso molecular de 450 a 900, una funcionalidad de más de 5 y un número de hidroxilo de 350 a 550. $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{gramo}$. Más preferido es un poliol iniciado con sorbitol propoxilado que es co-iniciado con agua y contenido en un poliol basado en sorbitol co-iniciado con agua.

(b) Un segundo constituyente requerido de la formulación es de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, basado en el peso del componente B, de al menos un diol, que tiene un valor de hidroxilo de 100 a 300 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{gramo}$. Este segundo material requerido puede ser una combinación de poliglicol o poliglicol/poliéter-poliol que cumpla con estos requisitos de funcionalidad y de valor de hidroxilo.

Los ejemplos no limitantes de poliglicoles adecuados (que también pueden denominarse óxido de polietileno (PEO) o polioxi-etileno (POE), pueden incluir polietilenglicoles (PEG), polipropilenglicoles (PPG), polibutilenglicoles (PBG) y copolímeros de poliglicol. Los ejemplos disponibles pueden incluir los productos CARBOWAX™ y CARBOWAX SENTRY™ ofrecidos por The Dow Chemical Company. El polietilenglicol se produce por interacción de óxido de etileno con agua, etilenglicol o oligómeros de etilenglicol en presencia de catalizadores ácidos o básicos. Los son materiales de partida preferidos porque los polímeros resultantes de los mismos tienden a tener una polidispersidad menor que los polímeros preparados a partir de óxido de etileno y agua. El polipropilenglicol puede prepararse de manera similar, pero con oligómeros de propilenglicol o propilenglicol como materiales de partida.

(c) Otro constituyente requerido del componente reactivo con isocianato es de 15 a 35% en peso, preferiblemente de 20 a 30% en peso, basado en el peso del componente B, de al menos un segundo poliéter poliol, que tiene una funcionalidad de 3 a 5. Se pueden seleccionar entre, por ejemplo, los tipos de poliéter polioles sugeridos anteriormente como selecciones adecuadas para el primer poliéter poliol, o una combinación de los mismos, siempre que la funcionalidad cumpla el requisito especificado (de 3 a 5, es decir, es por lo tanto distinguible del primer poliéter poliol, que tiene una funcionalidad mayor que 5) y que no es un diol que tiene un valor de hidroxilo de 100 a 300 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{gramo}$, *per se*, aunque cuando es una mezcla de polioles, puede incluir uno o más dioles que tienen valores de hidroxilo fuera del intervalo de 100 a 300 mg de KOH/g .

Por ejemplo, tal como mínimo un segundo poliéter poliol puede incluir, en realizaciones no limitantes, polioles basados en glicerina que tienen una funcionalidad de 3, o polioles formados a partir de mezclas de iniciadores tales como un iniciador de alta funcionalidad (sorbitol/sacarosa) y un inferior funcionalidad de inicio tal como glicerina para dar polioles co-iniciados que tienen una funcionalidad de 3 a 5 y preferiblemente un valor de hidroxilo de 300 a 550 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{gramo}$. Además de la producción del segundo poliéter poliol mediante una mezcla de iniciadores, se puede usar una mezcla de polioles para producir una segunda mezcla de poliéter poliol que tiene una funcionalidad de 3 a 5. Se pueden seleccionar otros polioles a partir de compuestos hidroxilo tanto alifáticos como aromáticos. Ejemplos de moléculas iniciadoras adecuadas son agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, y una variedad de aminas, que incluyen, pero no se limitan a, alifáticas y aromáticas, no sustituidas o N-mono-, N, N- y diaminas N,N'-dialquil-sustituidas que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tal como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3 no sustituida o sustituida con dialquilo - y 1,4-butil-enediamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, anilina, fenilendiaminas, 2,3-, 2, 4-, 3,4- y 2,6-tolilendiamina, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano.

Otras moléculas iniciadoras adecuadas son alcanolaminas, por ejemplo, etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina; dialcanolaminas, por ejemplo, dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas, por ejemplo, trietanolamina y amoniaco; y alcoholes polihídricos, en particular alcoholes dihidricos y/o trihidricos, tales como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, fenoles polihídricos, por ejemplo, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano y 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano, resoles, por ejemplo, productos oligoméricos de la condensación de fenol y formaldehído, y Mannich se condensa con fenoles, formaldehído y dialcanolaminas y melamina.

Es ventajoso, en algunas realizaciones no limitantes, que el al menos un segundo poliéter poliol se prepare mediante poliadición aniónica de al menos un óxido de alquileo, preferiblemente óxido de etileno u óxido de 1,2-propileno o una combinación de los mismos, sobre, como molécula iniciadora, al menos un compuesto alifático o aromático que contiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos y también al menos un grupo hidroxilo, amino y/o carboxilo. Ejemplos de tales moléculas iniciadoras son ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo, ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido trimésico y preferiblemente ácido ftálico, ácido iso-ftálico y ácido tereftálico; mezclas de al menos dos de los ácidos policarboxílicos; y ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido salicílico, ácido p- y m-hidroxibenzoico y ácido gálico. Se pueden usar ácidos aminocarboxílicos, por ejemplo, ácido antranílico y ácido m- y

p-aminobenzoico, así como polifenoles, por ejemplo, resorcinol, y preferiblemente dihidroxidifenilmetanos y dihidroxidi-2,2-difenilpropanos. Otras posibilidades incluyen condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, preferiblemente dietanolamina. También se prefieren poliaminas aromáticas, por ejemplo, 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilendiamina y, en particular, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-tolilendiamina, 4,4'-, 2,4'-y 2,2'-diamino-difenilmetano, polifenil-polimetilen-poliaminas, mezclas de diamino-difenilmetanos y polifenil-polimetilen-poliaminas, como se forman, por ejemplo, por condensación de anilina con formaldehído y combinaciones de los mismos.

La preparación de poliéter polioles que usan al menos moléculas iniciadoras aromáticas difuncionales de este tipo es conocida y se describe en, por ejemplo, DD-A-290 201; DD-A-290 202; DE-A-34 12 082; DE-A-4 232 970; y GB-A-2,187,449. Los poliéter-polioles tienen preferiblemente una funcionalidad de 3 a 8, en particular de 3 a 7, y números de hidroxilo de 120 a 770, en particular de 200 a 650.

Para al menos un segundo poliéter poliol también es posible seleccionar polioles de poliéter de tipo Novolac.

Los polioles de poliéter del tipo Novolac adecuados se pueden producir, por ejemplo, haciendo reaccionar un aducto de condensado de fenol y formaldehído con uno o más óxidos de alquileo que incluyen óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Dichos polioles son conocidos por los expertos en la técnica, y se pueden obtener mediante métodos tales como los que se describen en, por ejemplo, U.S. Patents. 2,838,473; 2,938,884; 3,470,118; 3,686,101; y 4,046,721. Típicamente, los materiales de partida de Novolac se preparan haciendo reaccionar un fenol (por ejemplo, un cresol) con aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,5 moles de formaldehído por mol de fenol en presencia de un catalizador ácido para formar un producto de condensación polinuclear que contiene de 2,1 a 12, preferiblemente de 2,2 a 6, y más preferiblemente de 3 a 5, unidades de fenol por molécula. La resina Novolac se hace reaccionar luego con un óxido de alquileo para formar un producto oxialquilado que contiene una pluralidad de grupos hidroxilo. Para el propósito de la presente invención, los polioles de Novolac preferidos son aquellos que tienen un promedio de 3 a 5 restos hidroxilo por molécula y un número de hidroxilo promedio de aproximadamente 100 a aproximadamente 500, preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 300.

Estos poliéter polioles pueden usarse individualmente o en forma de mezclas, por ejemplo, de poliéter polioles que contienen al menos un poliéter poliol basado en una molécula iniciadora aromática, polifuncional y al menos un poliéter poliol basado en una molécula iniciadora no aromática, preferiblemente un alcohol trihídrico a octahídrico. También se pueden seleccionar otras combinaciones de poliéter polioles (3)/(4) Otros dos componentes requeridos de la invención son dos catalizadores especificados, designados aquí como (3) y (4). Los catalizadores de poliuretano generalmente sirven para una o más de tres funciones, a saber, para promover el curado, soplado y/o trimerización. Se prefiere que el paquete de catalizador en conjunto sirva al menos dos de estas tres funciones en la invención. Se prefiere adicionalmente que se satisfagan las tres funciones.

Si bien se sabe que algunos catalizadores pueden promover tanto el soplado como el curado (los llamados catalizadores "equilibrados"), se diferencian convencionalmente por su tendencia a favorecer la reacción de soplado (es decir, la reacción entre urea o agua y el isocianato) o la reacción de curado (es decir, la reacción entre el uretano o el poliol y el isocianato). En algunas realizaciones no limitantes, un catalizador que técnicamente puede catalizar tanto el soplado como el curado puede seleccionarse por su tendencia menos favorecida, por ejemplo, curado, y combinarse con otro catalizador dirigido más hacia el otro propósito, por ejemplo, soplado.

Por lo tanto, una característica particular de la presente invención es que emplea un paquete de catalizador que incluye al menos dos catalizadores específicos. El primer catalizador, denominado como este componente (3), es un catalizador a base de aminas, que se cree que funciona principalmente como un catalizador de curado, seleccionado entre dimetilbencilamina (DMBA), 1,2-dimetilimidazol y combinaciones de los mismos. El DMBA se puede obtener, por ejemplo, de Rhein Chemie, y el 1,2-dimetilimidazol se vende con la designación comercial DABCO 2039 por Air Products and Chemicals Inc. Las combinaciones del DMBA y el 1,2-dimetilimidazol también pueden ser empleado. La cantidad total de DMBA, 1,2-dimetilimidazol, o una combinación de los mismos, puede oscilar entre 1,5 y 5% en peso, basado en el peso del componente B.

(4) El segundo catalizador requerido es un catalizador de trimerización seleccionado entre una sal de glicina, tri(dimetilaminometil) fenol) y combinaciones de los mismos, en una cantidad que varía desde más de 0 a 1% en peso, basado en el peso del componente B. Preferiblemente, este catalizador está presente en una cantidad de 0,01 a 1,0% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,6% en peso, y lo más preferiblemente de 0,1 a 0,6% en peso, sobre la misma base. Un ejemplo de este tipo de catalizador es CURITHANE™ 52, una sal de glicina que es N- [(2-hidroxi-5-nonilfenil) metil] -N-metil-monosódico sal en dietilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals, Inc..

(5) Una característica particular de la presente invención es la cantidad de agua utilizada como agente de soplado. En cantidad, el agua es deseablemente mayor que 4.1% en peso, basado en el peso del componente B. Más deseablemente, la cantidad de agua es mayor que 4,2% en peso, y aún más deseablemente mayor que 4,3% en peso, sobre la misma base. Se prefiere una cantidad de agua que sea menor o igual al 5.0% en peso. En algunas realizaciones preferidas, se usa agua como el único agente de soplado. En realizaciones alternativas, se pueden incluir uno o más agentes de expansión químicos adicionales en la formulación con el agua. Cuando se incluyen agentes de soplado químicos adicionales, se prefiere que dichos en cantidad total no sean superiores a 1,0% en

peso. En una realización no limitante, se puede seleccionar ácido fórmico u otro ácido orgánico para su inclusión en el agua.

(6) Componentes de formulación adicionales opcionales

5 El resto de la formulación, hasta un total de 100% en peso, puede incluir, en consecuencia y en formas de realización no limitativas, aditivos tales como extensores de cadena, rellenos, pigmentos, modificadores de propiedad tales como retardantes de llama y otros aditivos tales como generalmente familiar para los expertos en la materia. Es de particular interés que se pueden incluir cantidades muy pequeñas (menos del 1,5% en peso total, en base al peso del componente B) de otros catalizadores en las formulaciones de la invención y se pueden dirigir hacia soplado y/o curado y/o trimerización. Tales pueden incluir, pero no se limitan a, catalizadores basados en aminas distintos de DMBA. Por ejemplo, el paquete de catalizador total puede incluir pentametildietilentriamina, que se vende bajo la designación comercial POLYCAT 5 por Air Products and Chemicals, Inc., y/o DMCHA, una N,N-dimetilciclohexil amina, vendida con la designación comercial POLYCAT 8 por Air Products and Chemicals, Inc. En general, las aminas terciarias de cadena corta o las aminas terciarias que contienen al menos un oxígeno pueden tender a promover el soplado en particular y pueden incluir bis-(2-dimetilaminoetil) éter; pentametil-dietilen-triamina, trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilaminopropilamina, dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, urea, y combinaciones de los mismos. En una realización particular, se puede emplear una combinación de bis (dimetilaminoetil) éter y dipropilenglicol, por ejemplo, en una proporción de 70/30 por ciento en peso. También se pueden seleccionar combinaciones de cualquiera de los anteriores.

20 Los catalizadores de curado adicionales opcionales (todavía incluidos dentro del límite de catalizador adicional máximo permitido de 1,5% en peso, como se menciona anteriormente) pueden incluir, generalmente, amidinas, aminas terciarias de cadena más larga, compuestos organometálicos y combinaciones de los mismos. Estos 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, sales de los mismos, y combinaciones en esto.

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

30 Otros ejemplos de catalizadores adicionales permitidos dentro de la limitación máxima del 1,5% en peso mencionado anteriormente, generalmente capaces de promover tanto las reacciones de soplado como de curado, son aminas cíclicas terciarias y aminas de cadena larga que contienen varios átomos de nitrógeno, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil- y N-ciclohexil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butanodiamina y -hexandiamina, penta- metil-dietilentriamina, tetrametildiaminoetil-éter, bis (dimetilaminopropil) urea, dimetil-piperazina, dimetil-ciclohexilamina, 1,2-dimetil-imidazol, 1-azabicyclo [3.3.0] octano, trietildiamina (TEDA), y combinaciones de los mismos.

En otra realización, se pueden emplear compuestos de alcanolamina. Tales pueden incluir trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetiletanolamina y combinaciones de los mismos.

40 Los ejemplos no limitantes de catalizadores de soplado, curado o soplado/curado comercialmente disponibles incluyen NIAX A-4, NIAX A6, POLYCAT 6, POLYCAT 5, POLYCAT 8, NIAX 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, y similares. Los catalizadores POLYCAT TM y DABCO TM están disponibles en Air Products; Los catalizadores TOYOCAT TM están disponibles de Tosho Corporation; Los catalizadores NIAX TM están disponibles en Momentive Performance Material; y los catalizadores JEFFCAT TM están disponibles en Huntsman.

50 Los ejemplos de catalizadores de trimerización adicionales (aún limitados de modo que la cantidad total de catalizador adicional (s) supera/no excede el 1,5% en peso máximo) incluyen 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, 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; 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; y combinaciones de los mismos. Algunos de estos catalizadores son sólidos o cristales y pueden disolverse en un disolvente adecuado. Entre tales disolventes se encuentran uno o más de los polioles, agua, dipropilenglicol o cualquier otro vehículo útil en la composición espumante de poliuretano.

Otros aditivos o modificadores, como los que son bien conocidos en la técnica, también se pueden incluir en la composición de formulación como un todo. Por ejemplo, se pueden emplear tensioactivos, retardantes de llama,

reticulantes y/o cargas. Los retardantes de llama pueden incluir uno o más compuestos bromados o no bromados, tales como fosfato de diamonio, diversos compuestos aromáticos halogenados, óxido de antimonio, trihidrato de alúmina, cloruro de polivinilo y combinaciones de los mismos. Los retardantes de llama libres de halógeno, particularmente retardadores de llama sin halógenos basados en fósforo, pueden ser particularmente útiles. Cuando está presente, el retardante de llama está presente en una cantidad de 5 a 15 por ciento en peso del componente B. Los agentes dispersantes, estabilizadores celulares y tensioactivos también se pueden incorporar en las formulaciones.

Los tensioactivos, que incluyen tensioactivos orgánicos y tensioactivos a base de silicona, pueden añadirse para servir como estabilizadores celulares. Algunos materiales representativos se venden bajo las denominaciones SF-1109, L-520, L-521 y DC-193, que son, generalmente, copolímeros de bloques de polisiloxano polioxilquileno, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 2,834,748; 2,917,480; y 2,846,458. También se incluyen tensioactivos orgánicos que contienen copolímeros de bloques de polioxietileno-polioxibutileno, como se describe en U.S. Patent 5,600,019. Es particularmente deseable emplear una cantidad menor de un tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción de formación de espuma hasta que se cure. Otros tensioactivos que pueden ser útiles en esta invención son éteres de polietilenglicol de alcoholes de cadena larga, sales de amina terciaria o alcanolamina de ésteres de sulfato de ácido alílico de cadena larga, ésteres de alquilsulfónicos, ácidos alquilsulfónicos y combinaciones de los mismos. Dichos tensioactivos se emplean en cantidades suficientes para estabilizar la reacción de formación de espuma contra el colapso y la formación de grandes células desiguales. Típicamente, una cantidad total de tensioactivo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en peso, basada en la formulación como un todo, es suficiente para este fin. Sin embargo, en algunas realizaciones puede ser deseable incluir algunos tensioactivos, por ejemplo, DABCO DC-5598, disponible en Air Products and Chemicals, Inc., en una cantidad mayor. En vista de esto, se puede incluir un tensioactivo en las formulaciones de la invención en cualquier cantidad que varíe de 0 a 6% en peso, basado en el componente B.

Finalmente, se pueden incluir otros aditivos tales como cargas y pigmentos en las formulaciones de espuma rígida de poliuretano de la invención. Tales pueden incluir, en realizaciones no limitantes, sulfato de bario, carbonato de calcio, grafito, negro de humo, dióxido de titanio, óxido de hierro, microesferas, trihidrato de alúmina, wollastonita, fibras de vidrio preparadas (caídas o continuas), fibras de poliéster, otras fibras poliméricas, combinaciones de los mismos, y similares. Los expertos en la técnica conocerán sin más instrucciones en cuanto a medios y métodos típicos y adecuados para adaptar las formulaciones de la invención para producir espumas rígidas de poliuretano que, aunque todavía caigan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, exhiban o se beneficien de la propiedad deseada y/o modificaciones de procesamiento.

Otros aditivos incluyen polioles especiales tales como dispersiones de melamina/poliéter-poliol como se describe en EP-A-23 987 (U.S. Patent 4,293,657), dispersiones de polímero/poliéter poliol preparadas a partir de poliepóxidos y agentes de curado de resina epoxi en presencia de poliéter polioles, como se describe en DE 29 43 689 (U.S. Patent 4,305,861), dispersiones de poliésteres aromáticos en compuestos de polihidroxilo, como se describe en EP-A-62 204 (U.S. Patent 4,435,537) y DE-A 33 00 474, dispersiones de cargas orgánicas y/o inorgánicas en compuestos de polihidroxilo, como se describe en EP-A-11 751 (U.S. Patent 4,243,755), dispersiones de poliurea/poliéter-poliol, como se describe en DE-A-31 25 402, dispersiones de tris (hidroxialquil) isocianurato/poliéter-poliol, como se describe en EP-A-136 571 (U.S. Patent 4,514,426), y suspensiones cristalinas, como se describe en DE-A-33 42 176 y DE-A-33 42 177 (U.S. Patent 4,560,708).

Otros tipos de aditivos que pueden ser útiles en la presente invención incluyen aquellos en los que los agentes nucleantes, tales como perfluoroalcanos líquidos e hidrofluoroéteres, y sólidos inorgánicos, tales como arcillas no modificadas, parcialmente modificadas y modificadas, que incluyen, por ejemplo, silicatos esféricos y aluminatos, planos laponitas, montmorillonitas y vermiculitas, y partículas que comprenden superficies de borde, tales como sepiolitas y caolinita-sílices. Los pigmentos y compatibilizadores orgánicos e inorgánicos, tales como titanatos y siliconatos, también se pueden incluir en dispersiones de poliol útiles como o como parte del poliol de poliéter en un segundo.

El componente B en conjunto asciende al 100% en peso; esa es la formulación total que excluye el componente de isocianato. De particular interés es que la formulación como un todo, en ausencia del componente de isocianato, deseablemente tiene una viscosidad dinámica de 540 a 864 mPa * sa 20°C. Con el fin de asegurar una viscosidad dinámica correcta, se pueden incluir aditivos de corte de la viscosidad, incluidos en ejemplos no limitantes, fosfato de trietilo, carbonato de propileno, combinaciones de los mismos, y similares, tales como los bien conocidos por los expertos en la técnica. cuando sea necesario.

Preparación de espuma

La espuma de poliuretano, de baja densidad, principalmente o completamente soplada con agua, preparada de acuerdo con el procedimiento de esta invención, es un polímero rígido, con espuma, de células cerradas. Tal polímero se prepara típicamente mezclando íntimamente todos los componentes de la reacción, aunque el protocolo de mezcla se puede adaptar de acuerdo con las capacidades de preferencia y/o del equipo. En una realización, el componente reactivo con isocianato, los catalizadores requeridos y cualquier componente adicional, como se permite y se desea, se pueden combinar en una corriente; el agua como agente de expansión primario o único

puede representar una segunda corriente; y el componente de isocianato puede ser una tercera corriente. Estas tres corrientes se pueden combinar simultáneamente en, por ejemplo, un cabezal de mezcla, con o sin un mezclador estático, para inyección en una cavidad de aparato. En otra realización, el componente reactivo con isocianato, los catalizadores, los componentes adicionales y el agua se pueden combinar como una corriente y el componente de isocianato puede ser una segunda corriente. Otros protocolos también pueden ser seleccionados. La mezcla puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada durante un período corto. La mezcla de reacción se vierte o deposita de otro modo sobre un sustrato plano, tal como una lámina de revestimiento rígida o flexible hecha de lámina u otro material que se transporta a lo largo de una línea de producción, o en una cavidad o recipiente donde la superficie interna o superficies un sustrato para la espuma de poliuretano rígida. En estas realizaciones de recipiente, la mezcla de reacción puede depositarse en un molde abierto o distribuirse mediante un equipo de colocación en un molde abierto o simplemente depositarse en o, como se indicó anteriormente, en cualquier ubicación para la que está destinado, es decir, un vertido en el lugar aplicación, tal como entre las paredes interiores y exteriores de una estructura tal como un aparato de refrigeración. En el caso de la deposición en una lámina de revestimiento, se puede aplicar una segunda lámina encima de la mezcla depositada. En otras realizaciones, la mezcla puede inyectarse en un molde cerrado, con o sin asistencia de vacío para el llenado de la cavidad. Si se emplea un molde, lo más típicamente es calentar antes de la deposición de la mezcla de reacción.

En general, tales aplicaciones se pueden lograr usando la bien conocida técnica de un solo disparo junto con métodos de mezcla convencionales. La mezcla, al reaccionar, toma la forma del molde o se adhiere al sustrato para producir un polímero de poliuretano rígido tridimensional de una forma y estructura interna relativamente predefinidas, que luego se deja curar en su lugar o en el molde, ya sea parcialmente o completamente. Las condiciones adecuadas para promover el curado del polímero incluyen una temperatura típicamente de 20°C a 60°C, preferiblemente de 35°C a 55°C, y más preferiblemente de 40°C a 50°C. Dichas temperaturas usualmente permitirán que el polímero suficientemente curado se elimine del molde, típicamente dentro de 1 a 60 minutos y más típicamente dentro de 5 a 40 minutos después de mezclar los reactivos. El tiempo óptimo de desmoldeo generalmente dependerá, en gran medida, del espesor de la espuma producida. Además, las condiciones de curado óptimas dependerán de los componentes particulares seleccionados para la formulación, que incluyen en particular los catalizadores y las cantidades usadas en la preparación del polímero y también el tamaño y la forma del artículo fabricado.

El resultado puede ser una espuma rígida en forma de planchón, una moldura, una cavidad llena, que incluye, pero no se limita a, una tubería o estructura de pared o casco llena y/o aislada, una espuma rociada, una espuma con espuma, o una espuma continua. o producto laminado fabricado de manera discontinua, que incluye, pero no se limita a, un producto laminado formado con otros materiales, tales como tableros duros, placas de yeso laminado, plásticos, papel o metal. En una realización particular, las espumas rígidas de la invención pueden ser útiles en aplicaciones comerciales, pantallas profesionales y algunos tipos de aplicaciones de maquinaria. Ventajosamente, las formulaciones de poliuretano y espumas producidas de la invención pueden presentar una capacidad de procesamiento de espuma y propiedades mecánicas deseables, que incluyen adhesión al sustrato y estabilidad dimensional, a una densidad aplicada sorprendentemente baja, en comparación con espumas sopladas con agua tradicionales que se han preparado usando agentes de soplado distintos de, o adicionalmente a, agua. Esta mayor estabilidad es atribuible al logro de la invención de una relación deseable de peso molecular a densidad de reticulación que varía de 380 a 420 cuando se prepara una espuma que tiene una relación del componente A con restos isocianato reactivos que varían desde 100 a 160, es decir, un índice de isocianato de 1 a 1,6.

La descripción anterior debe ser general y no pretende incluir todas las posibles realizaciones de la invención. De manera similar, los ejemplos a continuación se proporcionan para que sean solo ilustrativos y no están destinados a definir o limitar la invención de ninguna manera. Los expertos en la materia serán plenamente conscientes de que otras realizaciones, dentro del alcance de las reivindicaciones, serán evidentes a partir de la consideración de la especificación y/o la práctica de la invención como se describe en este documento. Tales otras realizaciones pueden incluir selecciones de componentes y constituyentes específicos y proporciones de los mismos; condiciones de mezcla y reacción, recipientes, aparatos de despliegue y protocolos; rendimiento y selectividad; identificación de productos y subproductos; procesamiento posterior y uso del mismo; y similares; y que los expertos en la materia reconocerán que puede variar dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas a la presente.

EJEMPLOS

Los materiales utilizados en los Ejemplos se enumeran y describen en la Tabla 1. A menos que se especifique lo contrario, la cantidad de materiales son partes en peso.

Tabla 1. Materiales usados en los Ejemplos 1-2 y el Ejemplo Comparativo A.

Designación de material	Descripción	Cantidad Ex. 1	Cantidad Ex. 2	Cantidad C. Ej. UN %
Poliol 1 *	Polioxipropileno poliéter poliol iniciado en sorbitol, que tiene un número de OH de 482, una funcionalidad nominal de 6 y un peso equivalente de 117.	--	34	40.4
Poliol 2 *	Polioxipropileno poliol iniciado con sacarosa-glicerina que tiene un número de OH de aproximadamente 360, una funcionalidad de aproximadamente 4,6 y un peso equivalente de 156.	15.9	16	16.5
Poliol 3 *	Poliéterpolioliol propoxilado iniciado con agua de sorbitol que tiene un número de OH de 460, una funcionalidad de 5,4 y un peso equivalente de 122.	39.8	--	--
Poliol 4 *	Un polioliol de polioxipropileno iniciado con triol (glicerina)	17.9	18	18
	con un peso molecular de aproximadamente 1000 y una funcionalidad de 3.			
Poliol 5 *	Polipropilenglicol, que tiene una funcionalidad de 2, un peso molecular de aproximadamente 1000 y un número de OH de 110.	9	9	9
DPG *	Dipropilenglicol	--	1.5	--
Poliol 6 *	Polietilenglicol que tiene una funcionalidad de 2, un número de OH de 216 y un peso molecular promedio de aproximadamente 400.	--	4.5	--
Retardante de fuego****	Retardador de llama a base de fósforo y libre de halógenos	8	8	8
Tensioactivo de silicona **		2	2	2
Catalizador *** 1	Catalizador de amina terciaria	0.1	0.1	0.1
Catalizador *** 2	Catalizador de amina terciaria	0.2	0.2	0.4
Catalizador *** 3	Dimetil bencil amina (DMBA)	2.4	2	1.1
Catalizador 4 *	Catalizador de trimerización (no una (4) selección)	--	--	0.4

Designación de material	Descripción	Cantidad Ex. 1	Cantidad Ex. 2	Cantidad C. Ej. UN %
Catalizador 5 ***	Sal de glicina, sal de N-[(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil]-N-metil-monosodio en dietilenglicol	0.3	0.3	--
Agua		4.4	4.4	4.05
Total		100.0	100.0	100.0
PMDI	Polifenilisocianato de polimetileno	153	155	150
ISO/POL *****		153/100	155/100	150/100
* Disponible de The Dow Chemical Company - ** Disponible de Th. Goldschmidt - *** Disponible de Air Products and Chemicals, Inc. - **** Disponible de Rhein Chemie - ***** Disponible en Eastman - ***** POL se refiere al componente reactivo con isocianato más catalizadores, agua y cualquier otro componentes adicionales opcionales				

Ejemplos 1-2 y ejemplo comparativo A

Los materiales se combinan como el Ejemplo 1, el Ejemplo 2, y las composiciones del Ejemplo Comparativo A, de acuerdo con la Tabla 1, en una máquina de alta presión Cannon A40. Se usa un cabezal L de 16/12 milímetros (mm) con las siguientes condiciones de proceso: presión de mezcla de 150 bar (aproximadamente 15,000 kPa); temperatura de polioli e isocianato de 20-22°C y una producción de 200 gramos por segundo (g/s), a menos que se indique lo contrario. Las muestras tomadas de un molde Brett (200 x 20 x 5 cm) se utilizan para medir la densidad de llenado mínima (MFD), la distribución de densidad promedio (ADD), la resistencia a la compresión, la estabilidad dimensional y la adhesión. Las espumas se evalúan durante la formación de espuma y a través de la prueba posterior con los resultados que se muestran en la Tabla 2. Los datos enumerados son del 10% de espumas de sobreembalaje. Las mediciones de reactividad y densidad de ascenso libre se toman de las partes espumadas de la bolsa. A continuación se proporciona más información sobre los protocolos de prueba:

- Densidad de subida libre (FRD) y reactividad. Se vierte una espuma de subida libre en una bolsa de polietileno de dimensiones de 50 x 40 centímetros (cm) colocada en una caja de madera de 20 x 20 x 20 cm y luego se determinan los parámetros de reacción (crema, gel y tiempo libre de pegajosidad). La densidad de ascenso libre se determina después de 30 minutos cortando la muestra en una forma regular que sea lo más grande posible.
- Propiedades mecánicas. La resistencia a la compresión se mide de acuerdo con la norma EN 826. La prueba se realiza en las muestras de 10 x 10 x 5 cm, cortadas de paneles Brett, en la dirección perpendicular al aumento (grosor de la espuma). La resistencia a la compresión se informa como el valor promedio de cinco (5) especímenes tomados en diferentes posiciones que cubren toda la longitud del panel.
- Estabilidad dimensional. La prueba se realiza de acuerdo con la norma EN 1604, acondicionando las muestras, que son de 8 x 8 x 4 cm, tanto a temperatura alta (80°C) como a baja (-25°C) durante 20 horas.
- Resistencia a la tensión de tracción (TBS, una prueba de adhesión). Esta prueba se realiza según EN 14509 (estándar de producto europeo para paneles sándwich), que se refiere a EN 1607. La adhesión de la muestra de espuma a los dos revestimientos (superior e inferior) se mide simultáneamente mediante una prueba de tracción, perpendicular a las caras del especímenes.

Tabla 2. Resultados de procesamiento de espuma.

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo A
Viscosidad dinámica (mPa * s a 20°C)	810	766	1188

ES 2 657 287 T3

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo A
MW por reticulación	404	402	378,9
Tiempo de crema (s)	11	13	9
Tiempo de Gel (s)	67	67	65
Densidad de elevación libre (kg/m ³)	29,1	29	29,7
MOLDE DE BRETT a 40°C			
Densidad de llenado mínima (kg/m ³)	37,1	37,9	40,6
BRETT MOLD a 40°C con 10% de sobre envase, tiempo de desmoldeo (DMT) 14 min			
Densidad moldeada (kg/m ³)	40,8	41,7	44,6
Distribución Promedio de Densidad	0.56	0.38	0.85
Resistencia a la compresión promedio general (kPa)	202	204	224
ESTABILIDAD DIMENSIONAL -25°C (variación lineal%)	0,1	0,1	0,1
ESTABILIDAD DIMENSIONAL + 80°C (variación lineal%)	0,8	0,7	0,9
Resistencia a la adherencia por tracción, promedio (kPa)	152	155	165

Los datos mostrados en la Tabla 2 ilustran que, en comparación con una espuma rígida de poliuretano preparada a partir de una formulación que es similar pero carece de ciertas características clave de las formulaciones inventivas, las formulaciones inventivas pueden exhibir propiedades de flujo mejoradas mientras forman espumas rígidas de poliuretano de baja densidad que alcanzan niveles deseables de propiedades mecánicas tales como estabilidad dimensional de la espuma. Sin desear estar ligado por ninguna teoría en cuanto a reacciones, cinéticas o secuenciación específicas que se producen en cualquiera de las realizaciones inventivas, se sugiere que estas propiedades de espuma mejoradas son atribuibles, en particular, a la mayor proporción de peso molecular por reticulación y menor la viscosidad de las realizaciones de la invención que resulta cuando las espumas rígidas de poliuretano se preparan a partir de ciertas formulaciones de espuma rígida convencionales, que incluyen, sorprendentemente, incluso algunas que usan menos agua que las formulaciones de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una formulación para preparar una espuma rígida de poliuretano, comprendiendo la formulación
- (1) al menos un componente de isocianato;
- 5 (2) al menos un componente reactivo con isocianato que comprende:
- (a) de 30 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un primer poliéter poliol, que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 550 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de poliol y una funcionalidad mayor que 5 ;
- 10 (b) de 5 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de al menos un diol que tiene un valor de hidroxilo de 100 a 300 miligramos de hidróxido de potasio por gramo del diol; y
- (c) de 15 a 35 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de al menos un segundo poliéter poliol, que tiene una funcionalidad de 3 a 5;
- 15 (3) de 1,5 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un catalizador seleccionado entre dimetilbencilamina, 1,2-dimetilimidazol y combinaciones de los mismos;
- (4) de más de 0 a 1 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un catalizador seleccionado entre una sal de glicina, tris (dimetilaminometil) fenol y combinaciones de los mismos;
- (5) más de 4.1% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de agua como agente de soplado; y, opcionalmente,
- 20 (6) cualquier constituyente o constituyentes adicionales;
- con la condición de que el peso de los componentes 2 a 6 sume 100 por ciento en peso y, al estar ausente el al menos un componente de isocianato (1), la formulación tenga una viscosidad dinámica de 540 a 864 milipascales * segundos a 20 grados Celsius;
- 25 que, cuando se hace reaccionar en condiciones de inyección única, forma una espuma rígida de poliuretano que tiene una relación de peso molecular a reticulación de 380 a 420, medida de acuerdo con el método presentado en Th. Broennumm, *Actas de la Conferencia de la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI) 1991*, pag. 243.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la formulación comprende como un constituyente adicional de 5 a 15 por ciento en peso, basado en el peso de los componentes 2 a 6, de un retardante de llama libre de halógeno, basado en fósforo.
3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el componente de isocianato (1) se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodisocianato y las mezclas isómeras correspondientes; Diisocianato de 2,4-y/o 2,6-tolueno y las mezclas isoméricas correspondientes; mezclas de difenilmetano diisocianatos y polifenil polimetileno poliisocianato; y mezclas de diisocianatos de tolueno y poliisocianato de polifenil polimetileno; y polifenil polimetileno poliisocianato.
- 35 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el primer poliéter poliol (2) (a) se selecciona del grupo que consiste en polioles iniciados con sorbitol propoxilado que tienen un peso molecular de 450 a 900.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el primer poliéter poliol (2) (a) es agua co-iniciada y contenida en un poliol basado en sorbitol co-iniciado en agua.
- 40 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el diol (2) (b) se selecciona del grupo que consiste en poliglicoles que incluyen polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles, poliéter polioles basados en poliglicol y combinaciones de los mismos.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la cantidad de agua como agente de expansión (5) es de más de 4,1 por ciento en peso a 5,0 por ciento en peso, basado en el peso total del componente 2 a 6.
- 45 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cantidad de agua como agente de expansión (5) es de 4,2 por ciento en peso a 5,0 por ciento en peso.
9. Un proceso para preparar una espuma rígida de poliuretano que comprende reaccionar
- (1) al menos un componente de isocianato;

(2) al menos un componente reactivo con isocianato que comprende

(a) de 30 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un primer poliéter polioliol, que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 550 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de polioliol y una funcionalidad mayor que 5 ;

5 (b) de 5 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de al menos un diol que tiene un valor de hidroxilo de 100 a 300 miligramos de hidróxido de potasio por gramo del diol; y

(c) de 15 a 35 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de al menos un segundo poliéter polioliol, que tiene una funcionalidad de 3 a 5; en la presencia de

10 (3) de 1,5 a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un catalizador seleccionado entre dimetilbencilamina, 1,2-dimetilimidazol y combinaciones de los mismos;

(4) de más de 0 a 1 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de un catalizador seleccionado entre una sal de glicina, tris (dimetilaminometil) fenol y combinaciones de los mismos;

15 (5) más de 4.1% en peso, basado en el peso total de los componentes 2 a 6, de agua como agente de soplado; y, opcionalmente,

(6) cualquier constituyente o constituyentes adicionales;

con la condición de que el peso de los componentes 2 a 6 sume 100 por ciento en peso y una formulación de los componentes 2 a 6 tenga una viscosidad dinámica de 540 a 864 milipascales * segundo a 20 grados Celsius;

20 que, cuando se hace reaccionar en condiciones de inyección única, forma una espuma rígida de poliuretano que tiene una relación de peso molecular a reticulación de 380 a 420, medida de acuerdo con el método presentado en Th. Broennumm, Actas de la Conferencia de la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI) 1991, p. 243