

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 975**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2007 PCT/US2007/025300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08094239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007 E 07862751 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2115026**

54 Título: **Poliolos iniciados con amina y espuma rígida de poliuretano obtenida a partir de ellos**

30 Prioridad:

30.01.2007 US 898367 P

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

19.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORLEY, TIMOTHY, A.;
CASATI, FRANCOIS, M.;
BIRCH, ADRIAN, J.;
BABB, DAVID, A. y
MARTIN, CHARLES, A.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 975 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

Poliolos iniciados con amina y espuma rígida de poliuretano obtenida a partir de ellos

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional de los EE.UU. con el número 60/898.367, presentada el 30 de enero de 2007.

5 La presente invención se refiere a procesos que involucran a los poliolos, los cuales resultan de utilidad para fabricar espumas rígidas de poliuretano, así como también espumas rígidas fabricadas a partir de tales poliolos.

10 Las espumas rígidas de poliuretano se han utilizado mucho durante varias décadas, como espuma aislante en electrodomésticos y otras aplicaciones, así como también, para diversos usos más. Estas espumas se preparan en una reacción de un poliisocianato y uno o más compuestos de polioliol, poliamina o aminoalcohol. Los compuestos de polioliol, poliamina o aminoalcohol pueden caracterizarse por tener pesos equivalentes por grupo reactivo de isocianato comprendidos en un intervalo de hasta 300 aproximadamente y un promedio superior a tres grupos hidroxilo y/o amino por molécula. La reacción se lleva a cabo en presencia de un agente soplador que genera un gas, a medida que procede la reacción. El gas expande la mezcla en reacción e imparte una estructura celular.

15 Originalmente, el agente soplador de elección era un clorofluorcarbono (CFC) "duro", tales como triclorofluorometano o diclorodifluorometano. Estos CFC se procesaban con mucha facilidad y producían una espuma con muy buenas propiedades de aislamiento térmico. Sin embargo, los agentes sopladores de CFC se han ido eliminando gradualmente por cuestiones ambientales.

20 Los CFC se han reemplazado por otros agentes sopladores, tales como hidrofluorocarbonos, hidrocarburos de bajo punto de ebullición, hidroclorofluorocarbonos, compuestos de éter y agua (que reacciona con los isocianatos para generar dióxido de carbono). En su mayor parte, estos agentes sopladores alternativos son aislantes térmicos menos eficaces que sus predecesores, los CFC. La capacidad de una espuma de proveer aislamiento térmico a menudo se expresa como "factor k", que es una medida de la cantidad de calor que se transfiere a través de la espuma por unidad de superficie por unidad de tiempo, teniendo en cuenta el espesor de la espuma y la diferencia de temperaturas aplicadas en todo el espesor de la espuma. Las espumas producidas usando agentes sopladores alternativos tienden a tener factores k más elevados que las que se producen usando agentes sopladores "duros" de CFC. Esto ha forzado a los productores de espumas rígidas a modificar las formulaciones de sus espumas de otras maneras, a fin de compensar la pérdida de los valores de aislamiento térmico resultantes de los cambios de agente soplador. Muchas de estas modificaciones se centran en reducir el tamaño de las celdas de la espuma. Las celdas de menor tamaño tienden a ofrecer mejores propiedades de aislamiento térmico.

30 Se ha descubierto que las modificaciones a una formulación de espuma rígida que mejoran el factor k tienden a afectar las características de procesamiento de la formulación de un modo no deseado. Las características de curado de la formulación son importantes, en especial, en las aplicaciones de vertido *in situ*, tales como la espuma de los electrodomésticos. Los gabinetes de los frigoríficos y congeladores, por ejemplo, usualmente se aíslan ensamblando parcialmente una carcasa exterior y recubrimiento interior y manteniéndolos en su posición de modo tal que se forme una cavidad entre ellos. Esto a menudo se hace usando un dispositivo de montaje u otro aparato. La formulación para la espuma se introduce en la cavidad, donde se expande para llenarla. La espuma provee aislamiento térmico e imparte resistencia estructural al montaje. La forma en la que la formulación para la espuma se cura es importante al menos en dos aspectos. En primer lugar, la formulación para la espuma debe curar con rapidez, para formar una espuma dimensionalmente estable, de modo que el gabinete terminado pueda ser retirado del dispositivo de montaje. Esta característica normalmente se denomina tiempo "de desmolde" y afecta de manera directa la velocidad a la cual pueden producirse los gabinetes.

45 Por otro lado, las características de endurecimiento (curado) del sistema afectan una propiedad que se conoce como "índice de flujo" o simplemente "flujo". Una formulación para espuma se expande hasta alcanzar una cierta densidad (que se conoce como 'densidad de desarrollo libre') si se le permite expandirse con restricciones mínimas. Cuando la formulación debe llenar el gabinete de un frigorífico o congelador, su expansión está en cierto modo restringida de varias maneras. La espuma debe expandirse principalmente en una dirección vertical (en lugar de horizontal) dentro de una cavidad estrecha. Como resultado de ello, la formulación debe expandirse contra una cantidad significativa de su propio peso. La formulación para la espuma también debe fluir alrededor de las esquinas y hacia todas las porciones de las cavidades de las paredes. Por otro lado, la cavidad a menudo tiene poca ventilación o ninguna y, por lo tanto, la atmósfera dentro de la cavidad ejerce presión adicional sobre la espuma en expansión. Debido a estas restricciones, hace falta una mayor cantidad de formulación para la espuma para llenar la cavidad que la prevista según la densidad de desarrollo libre sola. La cantidad de formulación para espuma necesaria para llenar mínimamente la cavidad puede expresarse como una densidad mínima de llenado (el peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación de la densidad mínima de llenado a la densidad de desarrollo libre es el índice de flujo. El índice de flujo idealmente es de 1,0, pero se ubica en el orden de 1,2 a 1,8 en las formulaciones comercialmente prácticas. Se prefiere un índice de flujo más bajo, siendo todas las demás cosas iguales, porque los costos de las materias primas son mejores cuando se necesita un menor peso de espuma.

Las modificaciones a las formulaciones para espumas que favorecen un bajo factor k tienden a tener un efecto adverso sobre el tiempo de desmolde, el índice de flujo o ambas cosas. Por consiguiente, aunque se han desarrollado formulaciones que se asemejan mucho a las formulaciones convencionales basadas en CFC en lo que al factor k respecta, el costo general de usar estas formulaciones a menudo es mayor, debido a la menor productividad (como consecuencia de los tiempos de desmolde más prolongados), a los costos más elevados de las materias primas (como consecuencia del mayor índice de flujo) o por ambos motivos.

Lo que se desea es una formulación para una espuma rígida que provea una espuma de bajo factor k con un bajo índice de flujo y un tiempo de desmolde corto.

Esta descripción se refiere, en un aspecto, a un polioliol iniciado con aminas que tiene una funcionalidad promedio de hidroxilo variable desde 3,3 hasta 4,0, donde el polioliol es un producto de reacción de al menos un óxido de alquilenos C₂-C₄ con un compuesto iniciador de aminociclohexan-alquilamina.

La invención consiste en un proceso para preparar una espuma rígida de poliuretano, que comprende lo siguiente:

a) formar una mezcla reactiva que contiene, al menos:

1) un polioliol iniciado con aminas o una mezcla de este con al menos otro polioliol, uno como mínimo, con la condición de que dicha mezcla contenga al menos 5 % en peso del polioliol iniciado con aminas, donde el polioliol iniciado con aminas tiene una funcionalidad promedio variable entre 3,3 y 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 75 y 560, y donde el polioliol iniciado con aminas es un producto de reacción de al menos un óxido de alquilenos C₂-C₄ con un compuesto iniciador de aminociclohexan-alquilamina;

2) al menos un poliéter-polioliol que tiene una funcionalidad variable entre 4,5 y 7 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175;

3) al menos un polioliol iniciado con aminas diferente, que tiene una funcionalidad promedio variable entre 2,0 y 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 100 y 225;

4) al menos un agente soplador físico de hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, éter dialquílico o éter dialquílico sustituido con flúor y

5) al menos un poliisocianato y

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

En otro aspecto, la invención consiste en una espuma rígida fabricada de acuerdo con los procesos anteriores.

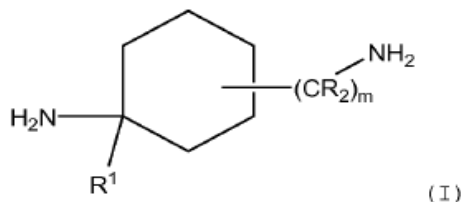
Se ha hallado que las formulaciones para espumas rígidas que incluyen el polioliol iniciado con aminas antes descritas a veces denotan características deseables de endurecimiento (como se indica por el índice de flujo inferior a 1,8) y por los breves tiempos de desmolde y que se endurecen para formar una espuma con excelentes propiedades de aislamiento térmico (es decir, bajo factor k). Estas ventajas se observan en particular cuando el polioliol iniciado con aminas de la invención se utiliza en una mezcla que contiene uno o más de otros polioles, que tienen una funcionalidad de hidroxilo variable entre 4 y 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 200.

El polioliol iniciado con aminas es un poliéter que se prepara a partir de al menos un compuesto iniciador de aminociclohexan-alquilamina. A los efectos de esta invención, un compuesto iniciador de "aminociclohexan-alquilamina" es aquel que tiene un grupo ciclohexano que está sustituido en el anillo de ciclohexano con un grupo amino primario (-NH₂) y que también está sustituido en el grupo ciclohexano con al menos un grupo aminoalquilo -y preferiblemente, solo con uno. El grupo aminoalquilo puede representarse como -(CR₂)_m-NH₂, donde cada R es, de manera independiente, hidrógeno o alquilo C₁-C₄, y m es un número que varía entre 1 y 8. Cada R es preferible e independientemente, hidrógeno o metilo. El grupo amino primario y el o los grupos aminoalquilo pueden estar en las posiciones orto, meta o para unos respecto de otros, y pueden estar en las posiciones cis (ambos del mismo lado del anillo) o trans (situados en lados opuestos del anillo) unos respecto de otros. El anillo de ciclohexano también puede contener una sustitución inerte. Una sustitución "inerte" es una sustitución que: (1) no es reactiva con un óxido de alquilenos en condiciones de alcoxilación (como se describe más detalladamente más adelante), (2) no es reactiva con grupos isocianato y (3) no afecta de manera significativa la capacidad del compuesto de aminociclohexan-alquilamina de alcoxilarse y de que el polioliol resultante reaccione con un poliisocianato para formar enlaces de uretano. La sustitución inerte incluye la sustitución de hidrocarbilo tales como alquilo, alqueno, alquileno, alquilo sustituido con arilo, cicloalquilo y similares, grupos éter, grupos amino terciarios y similares. Se prefiere que cualquier grupo sustituyente que pueda estar presente sea alquilo C₁-C₄, en especial, metilo. Se prefiere especialmente que el anillo de ciclohexano tenga una sustitución de metilo en el átomo de carbono al cual está unido el grupo amino.

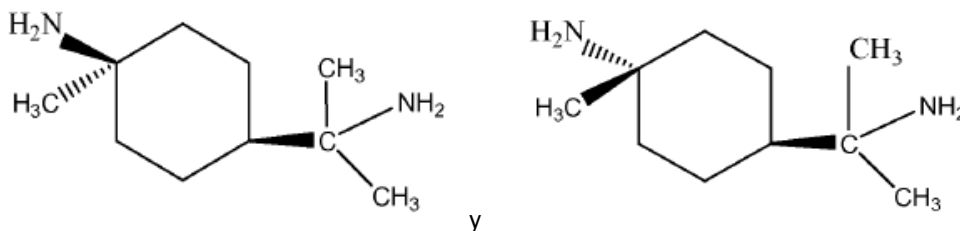
Es posible usar mezclas de dos o [SIC] compuestos iniciadores, como se ha descrito. Los iniciadores de la estructura que antecede pueden presentarse en dos o más formas diastereoisoméricas. En estos casos, puede usarse

cualquiera de las formas diastereoisoméricas o mezclas de dos cualesquiera o más de las formas diastereoisoméricas.

Una clase de compuestos de aminociclohexan-alkilamina incluye los representados por la fórmula I:

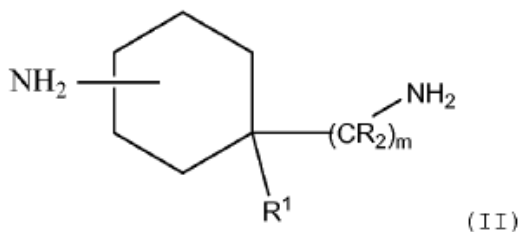


5 en la cual R^1 es alquilo C_1 - C_4 y R y m son tales como se los ha definido anteriormente. Cada grupo R en la estructura I es preferible e independientemente, hidrógeno o metilo, y R^1 es preferiblemente metilo. En la estructura I, el grupo $(CR_2)_m-NH_2$ puede ser orto, meta o para respecto del grupo amino unido directamente al anillo de ciclohexano. Los grupos NH_2 y $(CR_2)_m-NH_2$ en la estructura I pueden estar en las posiciones cis o trans, unos respecto de otros. En la estructura I, los átomos de carbono del ciclohexano pueden contener grupos sustituyentes inertes, además de los grupos $-NH_2$, $-R^1$ y $-(CR_2)_m-NH_2$ mostrados. Un compuesto iniciador preferido correspondiente a la estructura I es ciclohexanmetanamina, 4-amino- α , α ,4-trimetil-(9CI), que también se conoce como p-mentan-1,8-diamina o 1,8-diamino-p-mentano. Este compuesto se presenta en dos formas diastereoisoméricas, según se muestra a continuación:

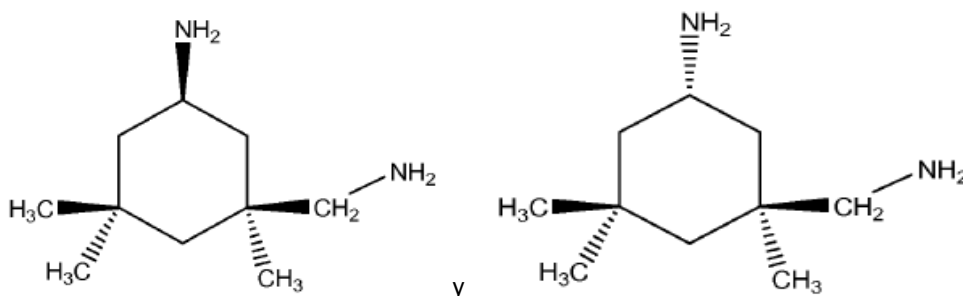


Es posible usar cualquiera de las formas diastereoisoméricas o una mezcla de ambas.

15 Un segundo tipo de iniciador de aminociclohexan-alkilamina corresponde a la estructura II:



20 en la cual R , R^1 y m son tales como se los ha definido anteriormente. Al igual que en la estructura I, cada grupo R en la estructura II es preferible e independientemente hidrógeno o metilo, y R^1 es preferiblemente metilo. En la estructura II, el grupo $-(CR_2)_m-NH_2$ puede ser orto, meta o para respecto del grupo amino unido directamente al anillo de ciclohexano. Los grupos $-NH_2$ y $-(CR_2)_m-NH_2$ en la estructura II pueden estar en las posiciones cis o trans, unos con respecto a otros. En la estructura II, los átomos de carbono del ciclohexano pueden contener grupos sustituyentes inertes además de los grupos $-NH_2$, $-R^1$ y $-(CR_2)_m-NH_2$ mostrados. Un compuesto iniciador especialmente preferido que corresponde a la estructura II es 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexan-metilamina, que se conoce comúnmente como isoforondiamina. La isoforondiamina también se presenta en dos formas diastereoisoméricas, tal como se las representa a continuación:



Una vez más, es posible usar cualquiera de estas formas o una mezcla de ellas.

Los compuestos de aminociclohexan-alquilamina tienden a contener pequeñas cantidades (típicamente, menos del 3 % en peso) de impurezas, que tienden a ser principalmente otros compuestos de amina o diamina. Estos materiales comerciales son adecuados como iniciadores en la presente invención.

5 El compuesto iniciador se hace reaccionar con al menos un óxido de alquileo C_2-C_4 , para producir el poliol iniciado con aminas de utilidad en los procesos de la invención. El óxido de alquileo puede ser óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2- o 2,3-óxido de butileno, óxido de tetrametileno o una combinación de dos o más de ellos. Si se usan dos o más óxidos de alquileo, se los puede incorporar al compuesto iniciador de manera simultánea (para formar un copolímero aleatorio) o secuencial (para formar un copolímero de bloques). Por lo general, el óxido de butileno y el
10 óxido de tetrametileno se prefieren menos. El óxido de etileno, el óxido de propileno y sus mezclas resultan más preferidos. Las mezclas de óxido de etileno y de óxido de propileno pueden contener óxidos en cualquier proporción. Por ejemplo, una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno puede contener de 10 a 90 % en peso de óxido de etileno, preferiblemente, de 30 a 70% en peso de óxido de etileno o de 40 a 60 % en peso óxido de etileno.

15 Al iniciador se le añade la cantidad suficiente de uno o más óxidos de alquileo, a fin de producir un poliol que tenga una funcionalidad promedio de hidroxilo variable entre 3,3 y hasta tanto como 4,0 grupos hidroxilo /molécula. Una funcionalidad promedio preferida de hidroxilo para el poliol es de 3,7 a 4,0. Un poliol de utilidad en los procesos de la invención que resulta provechoso para preparar una espuma rígida de poliuretano tiene convenientemente un peso equivalente de hidroxilo de entre 75 y 560. Un peso equivalente de hidroxilo preferido para la producción de espumas rígidas fluctúa de 90 a 175, y el peso equivalente de hidroxilo que más se prefiere para la producción de espumas
20 rígidas es de 100 a 130.

La reacción alcoxilación se lleva a cabo, convenientemente, formando una mezcla del o de los óxidos de alquileo y el compuesto iniciador, y sometiendo la mezcla a condiciones de temperatura elevada y presión superatmosférica. Las temperaturas de polimerización pueden variar, por ejemplo, de 110 a 170 °C, y las presiones pueden ubicarse, por ejemplo, entre 2 y 10 bar (200 a 1000 kPa). Se puede usar un catalizador, en particular si va a añadirse más de un mol
25 de óxido/s de alquileo por equivalente de hidrógeno de amina en el compuesto iniciador. Los catalizadores adecuados de alcoxilación incluyen las bases fuertes, tales como los hidróxidos de metales alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, por ejemplo), así como también, los denominados catalizadores de cianuro de doble metal (de los cuales los más destacados son los complejos de hexacianocobaltato de zinc). La reacción se puede llevar a cabo en dos o más etapas, en donde no se emplea ningún catalizador en la primera etapa y se añade de 0,5 a 1,0 mol de óxido de alquileo al iniciador por equivalente de hidrógenos de amina, a lo cual sigue una o más etapas subsiguientes en las que se incorpora óxido de alquileo adicional, en presencia de un catalizador como los descritos. Una vez completa la reacción, el catalizador se puede desactivar y/o retirar. Es posible retirar los catalizadores de hidróxido de metal, dejarlos en el producto o neutralizarlos con un ácido, dejando los residuos en el producto. Los residuos de los catalizadores de cianuro de dos metales pueden quedar en el producto, pero también se
35 los puede retirar, si así se desea.

Los polioles iniciados con aminas preferidos son: (a) el producto de reacción de isoforondiamina o 1,8-diamino-p-mentano con óxido de etileno, (b) el producto de reacción de isoforondiamina o 1,8-diamino-p-mentano con óxido de propileno y (c) el producto de reacción de isoforondiamina o 1,8-diamino-p-mentano con una mezcla de entre 30 y 70 % en mol de óxido de etileno y de entre 70 y 30 % en mol óxido de propileno, que en cada caso tiene una funcionalidad de hidroxilo variable entre 3,3 y 4,0, en especial, de 3,7 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 90 y 175, en especial, de 100 a 130.
40

El poliol iniciado con aminas de utilidad en los procesos de la invención resulta provechoso para preparar una espuma rígida de poliuretano, en particular, cuando su peso equivalente de hidroxilo varía de 75 a 560. La espuma rígida de poliuretano se prepara a partir de una composición formadora de poliuretano que contiene al menos: (1) el poliol iniciado con aminas, de manera opcional, en combinación con uno o más polioles diferentes, (2) al menos un poliiisocianato orgánico y (3) al menos un agente soplador físico, según se describe a continuación de manera más detallada.
45

El poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención constituye, convenientemente, al menos el 5 % en peso de todos los polioles presentes en la composición formadora de poliuretano. Por debajo de este nivel, los beneficios de usar el poliol son escasos. El poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención puede ser el único poliol presente en la composición formadora de poliuretano. No obstante, se prevé que en la mayoría de los casos se use en una mezcla que contenga al menos otro poliol más y que el poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención constituya entre aproximadamente el 5 y alrededor del 75 % en peso de la mezcla de polioles. Por ejemplo, el poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención puede constituir entre el 10 y el 60 %
50 aproximadamente, en peso de la mezcla de polioles o entre alrededor del 10 y aproximadamente el 50 % en peso de la mezcla de polioles.

Cuando se usa una mezcla de polioles, la mezcla de polioles preferiblemente tiene un promedio de 3,5 a 7 aproximadamente de grupos hidroxilo/molécula y un peso equivalente promedio de hidroxilo variable entre aproximadamente 90 y alrededor de 175. Todo poliol individual dentro de la mezcla puede tener una funcionalidad y/o

un peso equivalente fuera de esos intervalos, si la mezcla satisface estos parámetros. El agua no se considera a la hora de determinar la funcionalidad o el peso equivalente de una mezcla de polioles.

Una funcionalidad promedio de hidroxilo para una mezcla de polioles que resulta más preferida varía entre aproximadamente 3,8 y alrededor de 6 grupos hidroxilo/molécula. Una funcionalidad promedio de hidroxilo para una mezcla de polioles más preferida todavía varía entre aproximadamente 3,8 y alrededor de 5 grupos hidroxilo/molécula. Un peso equivalente promedio de hidroxilo para una mezcla de polioles más preferido varía entre aproximadamente 110 y alrededor de 130.

Los polioles adecuados que se pueden usar en forma conjunta con el poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención incluyen poliéter-polioles, que se preparan, convenientemente, polimerizando un óxido de alqueno en un compuesto iniciador (o mezcla de compuestos iniciadores) que tiene varios átomos de hidrógeno activos. El o los compuestos iniciadores pueden incluir alquilenglicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butan-diol, 1,6-hexanediol y similares), glicoléteres (tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares), glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros azúcares y similares. Una porción del compuesto iniciador puede ser una que contenga grupos amino primarios y/o secundarios, tales como etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluen-diamina (todos isómeros) y similares. Los polioles iniciados con aminas de estos tipos tienden a ser autocatalíticos en cierto modo. Los óxidos de alqueno empleados para fabricar el o los polioles adicionales son tales como se describieron antes con respecto al poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención. El óxido de alqueno de elección es el óxido de propileno, o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

Los poliéster-polioles también se pueden usar como poliol adicional, pero en general resultan menos preferidos, pues tienden a tener funcionalidades inferiores. Los poliéster-polioles incluyen los productos de reacción de polioles, preferiblemente los dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente, ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos o los anhídridos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, tales como con átomos de halógeno. Los ácidos policarboxílicos pueden ser insaturados. Los ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico. Los polioles usados para fabricar los poliéster-polioles incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butandiol, 1,6-hexanediol, 1,8-octandiol, neopentilglicol, ciclohexan-dimetanol, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilol-propano, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, glucósido de metilo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y similares.

El poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención se emplea como una mezcla con al menos otro poliéter poliol más, que tiene una funcionalidad promedio variable entre 4,5 y 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175. El otro poliéter-poliol puede ser, por ejemplo, un poliéter iniciado con sorbitol o sacarosa/glicerina. El poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención puede constituir entre el 10 y el 70 % del peso de la mezcla en este caso. Los ejemplos de poliéteres iniciados con sorbitol-o sacarosa/glicerina adecuados que se pueden usar incluyen los polioles Voranol® 360, Voranol® RN411, Voranol® RN490, Voranol® 370, Voranol® 446, Voranol® 520, Voranol® 550 y Voranol® 482, todos ellos de Dow Chemical.

En una realización preferida, el poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención se emplea en una mezcla de polioles que también contiene al menos otro poliéter-poliol diferente que tiene una funcionalidad promedio variable entre 4,5 y 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175, y que no se inicia con aminas, y al menos otro poliol iniciado con aminas diferente que tiene una funcionalidad promedio variable entre 2,0 y 4,0 (preferiblemente, entre 3,0 y 4,0) y un peso equivalente de hidroxilo de entre 100 y 225. El otro poliol iniciado con aminas puede iniciarse, por ejemplo, con amoníaco, etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluendiamina (todos isómeros) y similares. En este caso, se prefieren los polioles iniciados con etilendiamina y toluendiamina. La mezcla de polioles puede contener, entre 5 y 50 % en peso del poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención; entre 20 y 70 % en peso del poliol no iniciado con aminas y entre 2 y 20 % en peso de los demás polioles iniciados con aminas. La mezcla de polioles pueden contener hasta el 15 % en peso de otro poliol más, que no se inicie con aminas y que tenga una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 90 y 500, preferiblemente, de entre 200 y 500. Los ejemplos específicos de mezclas de polioles como las que acaban de describirse incluyen una mezcla de entre 5 y 50 % en peso del poliol iniciado con aminas útil en los procesos de la invención, de entre 20 y 70 % de un poliéter-poliol iniciado con sorbitol o sacarosa/glicerina que tiene una funcionalidad promedio variable entre 4,5 y 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175, del 2 al 20 % en peso de un etilendipoliol iniciado con aminas, que tiene un peso equivalente de entre 100 y 225, y del 0 al 15 % en peso de un poliol no iniciado con aminas que tiene una funcionalidad variable entre 2,0 y 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 200 y 500.

Las mezclas de polioles tales como las descritas se pueden preparar fabricando los polioles constituyentes individualmente y luego mezclándolos entre sí. De manera alternativa, las mezclas de polioles se pueden preparar formando una mezcla de los respectivos compuestos iniciadores y luego alcoxilando la mezcla iniciadora para formar la mezcla de polioles directamente. Tales polioles "co-iniciados" se pueden preparar usando

aminociclohexan-alkuilamina y otra amina como iniciadores, para formar una mezcla de polioles iniciados con aminas. También es posible usar combinaciones de estos abordajes.

La composición formadora de poliuretano contiene al menos un poliisocianato orgánico. El poliisocianato orgánico o una mezcla de ellos contiene, ventajosamente, un promedio de al menos 2,5 grupos isocianato por molécula. Una funcionalidad de isocianato preferida varía entre aproximadamente 2,5 y alrededor de 3,6 o entre aproximadamente 2,6 y alrededor de 3,3 grupos isocianato/molécula. El poliisocianato o una mezcla de ellos tiene, ventajosamente, un peso equivalente de isocianato de entre aproximadamente 130 y 200. Esto es, con preferencia, de 130 a 185 y, con mayor preferencia, de 130 a 170. Estos valores de funcionalidad y peso equivalente no necesariamente deben aplicarse con respecto al poliisocianato individual presente en una mezcla, siempre y cuando la mezcla en su totalidad satisfaga estos valores.

Los poliisocianatos adecuados incluyen los poliisocianatos aromáticos, alifáticos y ciclo alifáticos. En general, se prefieren los poliisocianatos aromáticos. Los poliisocianatos ejemplares incluyen, por ejemplo, m-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluen-diisocianato (TDI), los diversos isómeros de difenilmetandiisocianato (MDI), hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotoluen-diisocianato, MDI hidrogenado (H₁₂ MDI), naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetiloxi-4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetano-diisocianato, polimetileno-polifenilendiisocianatos, polimetileno-polifenilendiisocianatos hidrogenados, tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Los poliisocianatos preferidos son los denominados productos de MDI poliméricos, que son una mezcla de polimetileno-polifenilendiisocianatos en MDI monomérico. En especial, los productos adecuados de MDI polimérico tienen un contenido de MDI libre de entre 5 y 50 % en peso, mas preferiblemente, del 10 al 40 % en peso. Estos productos de MDI polimérico se comercializan a través de The Dow Chemical Company, con las marcas PAPI® y Voranate®.

Un poliisocianato especialmente preferido es un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad promedio de isocianato variable entre 2,6 y 3,3 grupos isocianato/molécula y un peso equivalente de isocianato de entre 130 y 170. Los productos comerciales adecuados de este tipo incluyen los siguientes: PAPI™ 27, Voranate™ M229, Voranate™ 220, Voranate™ 290, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, todos ellos de Dow Chemical.

También se pueden usar los prepolímeros y cuasi-prepolímeros (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato sin reaccionar) terminados con isocianato. Estos se preparan haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato orgánico con un poliol, tales como los polioles antes descritos. Los métodos adecuados para preparar estos prepolímeros son muy conocidos. Dicho prepolímero o cuasi-prepolímero tiene, preferiblemente, una funcionalidad de isocianato variable entre 2,5 y 3,6 y un peso equivalente de isocianato de entre 130 y 200.

El poliisocianato se utiliza en una cantidad suficiente para proveer un índice de isocianato de entre 80 y 600. El índice de isocianato se calcula como el número de grupos isocianato reactivos provistos por el componente de poliisocianato dividido por el número de grupos isocianato reactivos presentes en la composición formadora de poliuretano (incluidos los contenidos por los agentes sopladores reactivos de isocianato, tales como el agua) y multiplicando por 100. Se considera que el agua tiene dos grupos isocianato reactivos por molécula a los efectos de calcular el índice de isocianato. Un índice de isocianato preferido varía entre 90 y 400 y un índice de isocianato más preferido varía de 100 a 150.

El agente soplador empleado en la composición formadora de poliuretano incluye al menos un agente soplador físico, que es un hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroclorofluorocarbono, fluorocarbono, éter dialquílico o éteres dialquílicos sustituidos con flúor o una mezcla de dos o más de ellos. Los agentes sopladores de estos tipos incluyen propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobuteno, isobuteno, ciclopentano, dimetiléter, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), clorodifluorometano (HCFC-22), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). Se prefieren los agentes sopladores de hidrocarburo e hidrofluorocarbono. Por lo general, asimismo, se prefiere incluir agua en la formulación, además del agente soplador físico.

El o los agentes sopladores preferiblemente se usan en una cantidad suficiente tal como para que la formulación se endurezca para formar una espuma cuya densidad moldeada varíe entre 16 y 160 kg/m³, preferiblemente, entre 16 y 64 kg/m³ y, en especial, de 20 a 48 kg/m³. Para lograr estas densidades, el agente soplador de hidrocarburo o hidrofluorocarbono se usa convenientemente en una cantidad que varía entre aproximadamente 10 y alrededor de 40, preferiblemente, entre un valor aproximado de 12 y un valor aproximado de 35 partes en peso por 100 partes en peso poliol/es. El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como un gas de expansión. Convenientemente, el agua se usa en una cantidad comprendida en el intervalo de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 1,5 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso de poliol/es.

La composición formadora de poliuretano por lo general incluirá al menos un catalizador para la reacción del o de los polioles y/o agua con el poliisocianato. Los catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los que se describen en el documento de patente de los EE. UU. con el número 4.390.645 y en el documento de patente con el

número WO 02/079340, ambas incorporadas en el presente documento por referencia. Los catalizadores representativos incluyen compuestos de amina terciaria y fosfina, quelatos de diversos metales, sales metálicas ácidas de ácidos fuertes; bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de diversos metales, sales de ácidos orgánicos con una variedad de metales, derivados organometálicos de estaño tetravalente, As, Sb y Bi trivalentes y pentavalentes y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Por lo general, se prefieren los catalizadores de aminas terciarias. Entre los catalizadores de aminas terciarias se encuentran los siguientes: dimetilbencilamina (tales como Desmorapid® DB, de Rhine Chemie), 1,8-diaza (5,4,0)undecano-7 (tales como Policat® SA-1, de Air Products), pentametil dietil entriamina (tales como Policat® 5, de Air Products), dimetilciclohexilamina (tales como Policat® 8, de Air Products), trietilendiamina (tales como Dabco® 33LV de Air Products), dimetil-etiamina, n-etil-morfolina, compuestos de N-alquil-dimetilamina, tales como N-etil-N,N-dimetilamina y N-cetil-N,N-dimetilamina, compuestos de N-alquil-morfolina, tales como N-etil-morfolina y N-coco-morfolina, y similares. Otros catalizadores de aminas terciarias que son de utilidad incluyen los comercializados por Air Products, con las marcas Dabco® NE1060, Dabco® NE1070, Dabco® NE500, Dabco® TMR-2, Dabco® TMR 30, Policat® 1058, Policat® 11, Policat 15, Policat® 33, Policat® 41 y Dabco® MD45, y los comercializados por Huntsman, con las marcas ZR 50 y ZR 70. Además, como materiales catalizadores, aquí pueden usarse ciertos polioles iniciados con aminas, incluidos los que se describen en el documento de patente con el número WO 01/58976 A. Es posible emplear mezclas de dos o más de los que anteceden.

El catalizador se emplea en cantidades catalíticamente suficientes. Para los catalizadores de amina terciaria preferidos, una cantidad adecuada de catalizadores varía entre aproximadamente 1 y alrededor de 4 partes, en especial, entre aproximadamente 1,5 y alrededor de 3 partes de catalizador/es de amina terciaria por 100 partes en peso del o de los polioles.

La composición formadora de poliuretano también contiene, preferiblemente, al menos un tensioactivo, lo cual ayuda a estabilizar las celdas de la composición a medida que el gas evoluciona, para formar burbujas y expandir la espuma. Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen las sales de metales alcalinas y las sales de amina de ácidos grasos, tales como oleato de sodio, estearato de sodio, ricinolatos de sodio, oleato de dietanolamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina y similares; las sales de metales alcalinos y de amina de ácidos sulfónicos, tales como ácido dodecibencensulfónico y ácido dinaftilmetan-disulfónico; ácido ricinoleico; los polímeros o copolímeros de siloxano-oxalquileo y otros organopolisiloxanos; alquilfenoles oxetilados (tales como Tergitol NP9 y Triton X100, de The Dow Chemical Company); alcoholes grasos oxietilados, tales como Tergitol 15-S-9, de The Dow Chemical Company; aceites parafínicos; aceite de ricino; ésteres de ácido ricinoleico; aceite rojo de pavo; aceite de maní; parafinas; alcoholes grasos; polisiloxanos de dimetilo y acrilatos oligoméricos con grupos laterales de polioxalquileo y fluoroalcano. Estos tensioactivos, por lo general, se emplean en una cantidad de 0,01 a 6 partes en peso, sobre la base de 100 partes en peso del polioli.

En general, se prefieren los tipos de tensioactivos de organosilicona. Una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona están disponibles en plaza, incluidos los que comercializa Goldschmidt con la marca Tegostab® (tales como los tensioactivos Tegostab B-8462, B8427, B8433 y B-8404), los que comercializa OSi Specialties, con la marca Niox® (tales como los tensioactivos Niox® L6900 y L6988), así como también, diversos productos de tensioactivos comercializados por Air Products and Chemicals, tales como DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 y DC-5098 tensioactivos.

Además de los ingredientes antes citados, la composición formadora de poliuretano puede incluir diversos componentes auxiliares, tales como cargas, colorantes, agentes para enmascarar olores, pirorretardantes, biocidas, antioxidantes, estabilizadores de UV, agentes antiestática, modificadores de la viscosidad y similares.

Los ejemplos de pirorretardantes adecuados incluyen los compuestos de fósforo, los compuestos que contienen halógeno y la melamina.

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

Los ejemplos de estabilizadores de UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutil-tiocarbamato de zinc, catecol 2,6-di-butilo terciario, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas y fosfitos.

Excepto por las cargas, los aditivos anteriores, por lo general, se usan en cantidades pequeñas, tales como de 0,01 % a 3 %, cada uno de ellos sobre la base del peso de la formulación de poliuretano. Las cargas se pueden usar en cantidades tan elevadas como del 50 % en peso de la formulación de poliuretano.

La composición formadora de poliuretano se prepara juntando los diversos componentes entre sí, en condiciones tales que permitan la reacción del o de los polioles y el o los isocianatos; el agente soplador genera un gas y la composición se expande y se endurece. Todos los componentes (o cualquier subcombinación de los mismos), excepto el poliisocianato, pueden mezclarse previamente en una composición de polioli formulada, si se desea, que luego se mezcla con el poliisocianato cuando la espuma debe prepararse. Los componentes pueden precalentarse, si se desea, pero por lo general esto no es necesario y los componentes se pueden unir entre sí a una temperatura cercana a la ambiental (~22 °C) para llevar a cabo la reacción. Normalmente no es necesario aplicar calor a la composición para

impulsar el endurecimiento, pero si se desea esto también se puede hacer.

La invención es particularmente útil en aplicaciones “de vertido *in situ*”, en donde la composición formadora de poliuretano se dispensa en una cavidad y forma espuma dentro de la cavidad, para llenarla y proveer atributos térmicos estructurales y/o aislantes a un montaje. La nomenclatura “vertido *in situ*” se refiere al hecho de que la espuma se genera en el punto que se precisa, en lugar de generarla en una etapa previa, para luego colocarla en su lugar, en una etapa separada de fabricación. Los procesos de vertido *in situ* normalmente se emplean en la fabricación de electrodomésticos, tales como frigoríficos, congeladores y refrigeradores, así como también, productos similares que tienen paredes que contienen espuma como aislamiento térmico. La presencia del polioliol iniciado con aminas en la composición formadora de poliuretano tiende a conferir a la formulación una buena fluidez y tiempos cortos de desmolde, al tiempo que producen una espuma de bajo factor k.

Lo más conveniente es que las paredes de los electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores y refrigeradores se aislen de acuerdo con la invención, ensamblando primero una carcasa exterior y el revestimiento interior entre sí, de manera que se forme una cavidad entre la carcasa y el revestimiento interior. La cavidad define el espacio a aislar, así como también, las dimensiones y la forma de la espuma que se produce. Típicamente, la carcasa y el revestimiento interior se pegan entre sí de alguna manera, por ejemplo, por soldadura, adhesión por fusión o mediante el uso de algún adhesivo (o cierta combinación de ellos) antes de la introducción de la formulación para la espuma. La carcasa y el revestimiento interior pueden sostenerse o mantenerse en las posiciones relativas correctas usando un dispositivo de montaje u otro aparato. Se proveen una o más entradas para la cavidad, a través de las cuales es posible introducir la formulación para la espuma. Por lo general, se proveen una o más salidas para permitir que salga el aire de la cavidad, a medida que esta se llena con la formulación para la espuma y que la formulación para la espuma se expande.

Los materiales de construcción de la carcasa y del revestimiento interior no son particularmente críticos, siempre y cuando puedan soportar las condiciones de endurecimiento y las reacciones de expansión de la formulación para la espuma. En la mayoría de los casos, los materiales de construcción se seleccionan con relación a atributos específicos de desempeño que se buscan en el producto final. Por lo general, para la carcasa se usan metales —tales como el acero— en particular, en electrodomésticos de gran tamaño, tales como congeladores o frigoríficos. Los plásticos, tales como policarbonatos, polipropileno, resinas de polietileno-estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o poliestireno de alto impacto se usan con mayor frecuencia para fabricar carcasas de electrodomésticos más pequeños (tales como refrigeradores) o para aquellos en los que el bajo peso es importante. El revestimiento interior puede ser un metal, pero es más común que se trate de un plástico, como se ha descrito recién.

Luego se introduce la formulación para la espuma en la cavidad. Los diversos componentes de la formulación para la espuma se mezclan entre sí, y la mezcla se introduce rápidamente en ella, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es común mezclar previamente el o los polioliol junto con el agua y el agente soplador (y a menudo, el catalizador y/o el tensioactivo también) para producir un polioliol formulado. El polioliol formulado puede almacenarse hasta que llegue la hora de preparar la espuma, momento en el cual se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Por lo general, no se requiere calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, ni tampoco es normalmente necesario calentar la formulación dentro la cavidad para impulsar el endurecimiento, aunque cualquiera de estas etapas o ambas pueden implementarse si se desea. La carcasa y el revestimiento interior pueden actuar como un disipador térmico en ciertos casos, y eliminan el calor de la formulación para la espuma que reacciona. De ser necesario, la carcasa y/o el revestimiento interior se pueden calentar hasta cierto punto (por ejemplo, hasta 50 °C y más típicamente 35-40 °C) para reducir este efecto del disipador térmico o para impulsar el endurecimiento.

Se introduce una cantidad suficiente de la formulación para la espuma de modo que, después de su expansión, la espuma resultante llene dichas porciones de la cavidad donde se desea la espuma. Lo más habitual es que esencialmente toda la cavidad se llene con espuma. Por lo general, se prefiere “rebalsar” la cavidad levemente, introduciendo más cantidad de la formulación para la espuma que lo mínimamente se necesita para llenar la cavidad, aumentando así la densidad de la espuma levemente. El hecho de rebalsar la cavidad ofrece beneficios, tales como una mejor estabilidad dimensional de la espuma, en especial en el período posterior al desmolde. Por lo general, la cavidad se rebalsa en un 4 al 20 % en peso. La densidad final de la espuma para la mayoría de las aplicaciones de los electrodomésticos varía, preferiblemente, en el intervalo de entre 28 y 40 kg/m³.

Después de que se ha expandido la formulación para la espuma y que se ha endurecido lo suficiente como para ser dimensionalmente estable, el montaje resultante se puede “desmoldar” retirándolo del dispositivo de montaje o de otro soporte que se usa para mantener la carcasa y el revestimiento interior en sus posiciones relativas correctas. Los cortos tiempos de desmolde son importantes para la industria de electrodomésticos, dado que estos tiempos de desmolde más cortos permiten que se fabriquen más partes por unidad de tiempo en una pieza dada del equipo de fabricación.

Los tiempos de desmolde pueden evaluarse de la siguiente manera: un molde “jumbo” Brett de 28 litros, recubierto con un agente de desprendimiento se acondiciona hasta una temperatura de 45 °C. Se inyectan 896 g ± 4 g de una formulación para espuma en el molde, para obtener una espuma con una densidad de 32 kg/m³. Después de un período de 6 minutos, la espuma se retira del molde y se mide su espesor. Después de otras 24 horas, el espesor de la espuma vuelve a medirse. La diferencia entre el espesor después de 24 horas y el espesor inicial es una indicación de

la expansión posterior al desmolde de la espuma. El tiempo de desmolde se considera lo suficientemente prolongado si la expansión posterior al desmolde no supera de 4 mm en esta prueba.

Como se mencionó, el flujo es otro atributo importante de la formulación para la espuma. A los efectos de esta invención, el flujo se evalúa usando un molde "Brett" rectangular, cuyas dimensiones son 200 cm x 20 cm x 5 cm (~6'6" x 8" x 2"). Se forma la composición formadora de poliuretano y se inyecta de inmediato en el molde Brett, que se orienta verticalmente (es decir, 200 cm en dirección vertical) y se precalienta a 45 ± 5 °C. Se permite que la composición se expanda contra su propio peso y que se endurezca dentro del molde. La cantidad de composición formadora de poliuretano se selecciona de manera tal que la espuma resultante llene el molde. La densidad de la espuma resultante luego se mide y se compara con la densidad de una espuma de libre elevación fabricada a partir de la misma formulación (inyectando la formulación en una bolsa plástica o en una caja de cartón abierta, donde se puede expandir libremente en sentido vertical y horizontal contra la presión atmosférica). Se considera que la relación de la densidad de la espuma del molde Brett a la densidad de desarrollo libre representa el "índice de flujo" de la formulación. Con esta invención, los valores del índice de flujo son típicamente inferiores a 1,8 y, preferiblemente varían entre 1,2 y 1,5.

Con preferencia, la espuma de poliuretano exhibe un bajo factor k. El factor k de una espuma puede depender de diversas variables, de las cuales la densidad es una variable importante. Para muchas aplicaciones, una espuma rígida de poliuretano con una densidad de entre 28,8 y 40 kg/m³ (1,8 a 2,5 libras/pie cúbico) exhibe una buena combinación de propiedades físicas, estabilidad dimensional y costos. La espuma de acuerdo con la invención, que tiene una densidad dentro de ese intervalo, preferiblemente exhibe un factor k a 10 °C no mayor que 22, preferiblemente no mayor que 20, y más preferiblemente no mayor que 19,5 mW/m²·K. Una espuma de mayor densidad puede presentar un factor k un tanto más elevado.

Además de las espumas para electrodomésticos y para aislamientos térmicos que se describieron con anterioridad, la invención también es de utilidad para producir espumas destinadas a insonorizar vehículos, para una o más capas de una tabla laminada, para el aislamiento de cañerías y para otros productos que requieran espumas. La invención resulta de especial interés cuando se busca un endurecimiento rápido y/o cuando se desean buenas propiedades de aislamiento térmico en la espuma.

Si se desea, los procesos de la invención pueden llevarse a la práctica en forma conjunta con los métodos que se describen, por ejemplo, en el documento de patente con el número WO 07/058793, en donde la mezcla de reacción se inyecta en la cavidad de un molde cerrado, que está a una presión reducida.

Los siguientes ejemplos se proveen para ilustrar la invención, aunque no pretenden limitar su alcance. Todas las partes los porcentajes se expresan en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se añade una mezcla de los isómeros cis y trans de isoforondiamina (de Sigma- Aldrich, Gillingham, Reino Unido) (5015 g, 29,5 moles) en un reactor de vidrio purgado con nitrógeno y se calienta a 125 °C. El matraz se presuriza a ~4500 kPa con óxido de propileno y la presión se mantiene hasta que se introduce un total de 5133 g (88,4 mol) de óxido de propileno en el matraz. Luego se permite que se produzca la digestión de la reacción durante dos horas, a 125 °C, después de lo cual se incorporan 79,4 g de una solución de hidróxido de potasio al 45 %. El agua se retira al vacío, a 115 °C y el reactor vuelve a calentarse a 125 °C. Se introduce más óxido de propileno en el reactor, a una velocidad de 30 g/minuto, hasta añadir otros 4356 g (75 mol) de óxido de propileno. Luego se vuelve a permitir la digestión de la reacción durante 2 horas, momento en el cual se añaden 56,7 g de una solución al 70 % de ácido acético en agua. El polioliol resultante tiene un número de hidroxilo de 440 mg de KOH/g (correspondiente a un peso equivalente de hidroxilo de 127,5) y una funcionalidad de hidroxilo cercana a 4,0. El polioliol tiene una viscosidad de 23.800 centipoises a 50 °C.

Ejemplo 2

Se produce espuma rígida de poliuretano a partir de los componentes descritos en la tabla 1. El procesamiento de la espuma se lleva a cabo usando una máquina Hi Tech CS-50 a alta presión, operada con una productividad de 175-225 g/s. La formulación para la espuma se inyecta en una bolsa (para medir la densidad de desarrollo libre) y en un molde Brett vertical, que se precalienta a 45 °C. Las temperaturas de los componentes antes de mezclar son de ~21 °C.

Tabla 1

Componente	Partes en peso
Polioliol iniciado con sorbitol ¹	57,0
Polioliol del ejemplo 1	15,6
Polioliol iniciado con etilendiamina ²	11,0
Poli(óxido de propileno)diol ³	10,0

ES 2 672 975 T3

Componente	Partes en peso
Agua	2,4
Tensioactivo de silicona	2,0
Catalizadores de amina	2,0
Ciclopentano	14,0
MDI polimérico ⁴ (índice)	144 (índice 115)

5 ¹ Un poli(óxido de propileno) 6.0 funcional que tiene un número hidroxilo de 482, comercializado como poliol Voranol® RN 482, de Dow Chemical. ² Un poli(óxido de propileno) que tiene un número de hidroxilo de 500, comercializado como poliol Voranol® RA 500, de Dow Chemical. ³ Un diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 400, comercializado como poliol Voranol® P400, de Dow Chemical. ⁴ MDI polimérico Voranate™ M229, comercializado por Dow Chemical.

10 La composición tiene un tiempo de cremosidad de 3,5 segundos, un tiempo de gelificación de 33 segundos y un tiempo libre de pegajosidad de 41 segundos. La densidad de desarrollo libre es de 22,28 kg/m³, y la densidad mínima de llenado es de 32,1 kg/m³. El índice de flujo es por lo tanto, de 1,441. La espuma tiene una resistencia de compresión promedio de 145,62 kPa.

El factor k se mide en muestras de 8" x 1" x 1" (20 x 2,5 x 2,5 cm) usando un dispositivo Laser Comp Fox 200, con una temperatura de la placa fría superior de 10 °C y una temperatura de la placa caliente inferior de 38 °C, y según se halló, es de 19,15 mW/m-°K.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una espuma rígida de poliuretano, que comprende lo siguiente:

a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos:

1) un poliol iniciado con aminas o una mezcla de este con al menos otro poliol diferente, con la condición de que dicha mezcla contenga al menos 5 % en peso del poliol iniciado con aminas, donde el poliol iniciado con aminas tiene una funcionalidad promedio variable entre 3,3 y 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 75 y 560, y el poliol iniciado con aminas es un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄ con un compuesto iniciador de aminociclohexan-alquilamina;

2) al menos un poliéter-poliol que tiene una funcionalidad variable entre 4,5 y 7 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175;

3) al menos un poliol iniciado con aminas diferente que tiene una funcionalidad promedio variable entre 2,0 y 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 100 y 225;

4) al menos un agente soplador físico de hidrocarburo, hidrofluorocarbono, hidroc fluorocarbono, fluorocarbono, éter dialquílico o éter dialquílico sustituido con flúor y

5) al menos un poliisocianato y

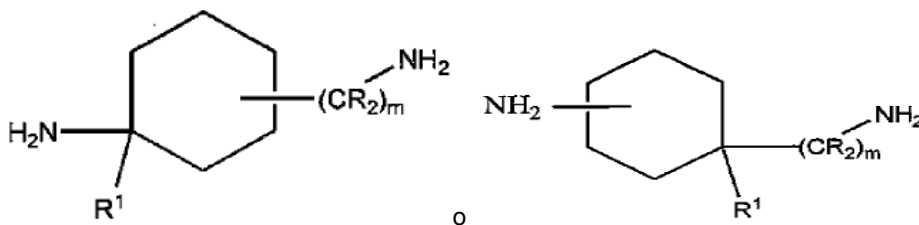
b) someter la mezcla reactiva a condiciones tales que la mezcla reactiva se expanda y endurezca para formar una espuma rígida de poliuretano.

2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción contiene, asimismo, un poliol no iniciado con aminas, que tiene una funcionalidad variable entre 2,0 y 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 90 y 500.

3. El proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la mezcla reactiva contiene, además, agua.

4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el poliol iniciado con aminas 1) tiene una funcionalidad de 3,7 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de entre 100 y 130.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto iniciador de aminociclohexan-alquilamina está representado por cualquiera de las siguientes estructuras:



en las que cada R es, de manera independiente, hidrógeno o alquilo C₁-C₄, R¹ es alquilo C₁-C₄, y m es un número variable de 1 a 8.

6. El proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que el óxido de alquileo es óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno.

7. El proceso según cualquier reivindicación precedente, en el que el compuesto iniciador es isoforondiamina.

8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto iniciador es 1,8-diamino-p-mentano.

9. Una espuma rígida de poliuretano fabricada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

10. La espuma según la reivindicación 9, que es una espuma para aislar un electrodoméstico, para una capa de una tabla laminada, para un aislamiento de cañerías o para una pieza destinada a insonorizar vehículos.