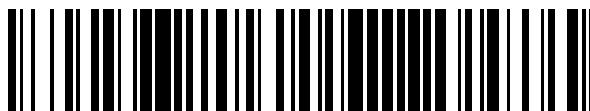


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 257**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2009 PCT/EP2009/060123**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2010 WO10015642**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2009 E 09804567 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2313449**

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

30 Prioridad:

06.08.2008 IT MI20081480

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

28.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LISTA, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 674 257 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

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

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

Antecedentes de la invención

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

Los polioles poliéster aromáticos son atractivos porque tienden a ser de bajo coste, aunque se pueden usar para producir una amplia variedad de espumas celulares que tienen propiedades excelentes y adaptables para muchas aplicaciones de uso final. Una clase de polioles poliéster aromáticos comercialmente usados son productos de poliol producidos por esterificación de ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico con un alcohol polihídrico alifático, por ejemplo, dietilenglicol. Este tipo de poliol poliéster es capaz de reaccionar con isocianatos orgánicos para producir, por ejemplo, revestimientos, adhesivos, selladores, y elastómeros ("materiales CASE"), que pueden tener excelentes características, tales como resistencia a la tracción, adhesión, y resistencia a la abrasión. Dichos polioles poliéster aromáticos también se pueden usar en formaciones para la producción de espuma rígida de poliuretano o de poliisocianurato.

Un problema que se presenta generalmente cuando se usan polioles poliéster aromáticos, con un alto contenido de anillo aromático deseable, es que por lo general tienen característicamente una alta viscosidad dinámica, lo que hace que la manipulación sea muy difícil. A menudo, los polioles poliéster aromáticos se deben diluir o disolver en cantidades relativamente grandes de un disolvente adecuado para permitir la producción de composiciones de revestimiento de baja viscosidad y fáciles de aplicar al mezclarse con un agente de curado o de reticulación.

Idealmente, un poliol poliéster aromático tiene una viscosidad dinámica que es suficientemente baja para permitir un fácil bombeo y mezclamiento sin el uso de disolventes u otros aditivos modificadores de la viscosidad. Un poliol poliéster aromático que tiene una viscosidad dinámica demasiado grande puede causar dificultades en la transferencia del material como, por ejemplo, desde el lugar de almacenamiento hasta el reactor o desde el producto final hasta la aplicación final del producto. La viscosidad dinámica excesiva también puede ser un serio obstáculo para un mezclamiento eficaz con otros ingredientes del material CASE, tal como un isocianato.

Por lo tanto, existe una necesidad de obtener polioles poliéster aromáticos de baja viscosidad que sean económicos de producir y se puedan convertir en espumas celulares y otros materiales CASE que tengan excelentes propiedades. Además, es deseable obtener un poliol poliéster aromático que tenga una baja viscosidad y que también pueda satisfacer las necesidades requeridas de retardo de llama.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una espuma rígida que comprende la etapa de hacer reaccionar un poliisocianato con una composición de poliol, en el que la composición de poliol comprende: de 10 a 90 por ciento en peso de un poliol poliéster aromático que comprende el producto de reacción de:

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

B) polietilenglicol que tiene un peso molecular de 160 a 1.000; y

C) un glicol diferente del glicol de B);

en el que A, B y C están presentes en la reacción basándose en el porcentaje en peso de 20 a 60 por ciento en peso de A); de 40 a 75 por ciento en peso de B); y de 5 a 35 por ciento en peso de C); y el resto de la composición de poliol es al menos un segundo poliol, en el que el segundo poliol es un poliol poliéster que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 10.000 y contiene al menos un poliol con una funcionalidad de 2 a 6 y un índice de hidroxilo de 200 a 1.200.

La invención se refiere además a espumas celulares de poliuretano y de poliuretano/poliisocianurato preparadas usando dichos polioles poliéster aromáticos. Los polioles poliéster se pueden utilizar con una amplia variedad de agentes de soplado, que incluyen agua, agentes de soplado hidrocarbonados, clorofluorocarbonados y no clorofluorocarbonados.

Los polioles poliéster aromáticos se pueden mezclar fácilmente con polioles de la técnica anterior y también con diversos aditivos convencionalmente usados en la formulación de mezclas de prepolímeros de resina. Los polioles poliéster aromáticos de la invención se preparan por un procedimiento de interesterificación que es sencillo, fiable, y está bien adaptado para equipos de procesamiento químico convencionales.

Las mezclas de polioles son particularmente útiles en formulaciones de polioli para aplicaciones de espuma rígida pulverizable. Estas mezclas comprenden de 10 a 90 por ciento en peso de un polioli poliéster aromático como se describió antes y el resto es al menos un segundo polioli en donde el segundo polioli es un polioli poliéster que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 10.000.

- 5 Preferiblemente, la mezcla pulverizable para preparar una espuma rígida comprende unidades de uretano. Preferiblemente, la espuma rígida preparada a partir de una mezcla de polioles pulverizable es el producto de reacción de un poliisocianato y una mezcla de polioles, en donde la mezcla de polioles comprende de 30 a 60 por ciento en peso de un polioli poliéster aromático de la presente invención y al menos un segundo polioli que tiene una funcionalidad de 2 a 6 y un índice de hidroxilo de 200 a 1.200. El índice de isocianato en la preparación de estas
10 espumas rígidas es preferiblemente de 90 a 400.

La presente invención además prevé el uso de los polioles poliéster aromáticos la presente invención como un cortador de la viscosidad para formulaciones de polioli, particularmente para las formulaciones de polioli pulverizables para producir espuma rígida.

- 15 Se proporciona un sistema de reacción para la producción de una espuma rígida que comprende una composición de polioli que comprende:

1) un polioli que es el producto de reacción de

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

B) polietilenglicol que tiene un peso molecular de 160 a 1.000; y

C) un glicol diferente del glicol de B);

- 20 en donde A, B, y C están presentes en la reacción basándose en el porcentaje en peso de 20 a 60 por ciento en peso de A); de 40 a 75 por ciento en peso de B); y de 5 a 35 por ciento en peso de C);

2) un poliisocianato y

- 3) opcionalmente aditivos y auxiliares de por sí conocidos. Dichos aditivos o auxiliares opcionales se seleccionan de los grupos que consisten en colorantes, pigmentos, agentes de desmoldeo internos, agentes de expansión físicos,
25 agentes de expansión químicos, retardantes de llama, cargas, refuerzos, plastificantes, supresores de humo, fragancias, agentes antiestáticos, biocidas, antioxidantes, estabilizantes a la luz, promotores de adhesión y combinación de estos.

Descripción detallada de la realización preferida

- Los polioles poliéster aromáticos se preparan a partir de una mezcla de reacción que comprende A) ácido tereftálico
30 y B) al menos un polietilenglicol. En una realización adicional, la mezcla de reacción puede contener un glicol adicional, el componente C), que es un glicol distinto del polietilenglicol. Dichos polioles tienen por lo general una funcionalidad nominal de 2. Para equilibrar las propiedades de los polioles poliéster basados en aromáticos, es deseable tener un material con una baja viscosidad para permitir un flujo fácil en aplicaciones comerciales y tener un nivel deseado de contenido de aromáticos en el poliéster. A través de la presente invención se ha descubierto que
35 una combinación de polietilenglicol con ácido tereftálico proporciona un poliéster aromático que tiene una baja viscosidad al tiempo que mantiene un nivel aceptable de contenido de aromáticos en el poliéster para mantener las propiedades aceptables del material final producido.

- Si bien el ácido tereftálico proporciona por lo general propiedades de retardo de llama mejoradas al producto de poliuretano final frente a otros isómeros de ácido ftálico, el uso de ácido tereftálico por lo general aumenta la
40 viscosidad del poliéster. El uso de polietilenglicol, en lugar de dietilenglicol como se usa comúnmente para producir polioles poliéster aromáticos, inesperadamente da como resultado un polioli de baja viscosidad. Los polioles poliéster de baja viscosidad permiten el uso de materiales basados en ácido tereftálico en diversas aplicaciones de uso final.

- El componente aromático (componente A) de los polioles poliéster de la presente invención se deriva del ácido tereftálico. El componente de ácido tereftálico por lo general comprenderá 80 por ciento en moles o más del
45 contenido de aromáticos. En realizaciones adicionales, el ácido tereftálico comprenderá 85 por ciento en moles o más del componente aromático. En otra realización, el ácido tereftálico comprenderá 90 por ciento en moles o más del componente aromático para preparar el polioli poliéster aromático. En otra realización, el contenido de aromáticos comprende más de 95 por ciento en moles y se deriva de ácido tereftálico. En otra realización, el contenido de aromáticos se deriva esencialmente de ácido tereftálico. Si bien los polioles poliéster se pueden preparar a partir de
50 ácido tereftálico sustancialmente puro, se pueden usar ingredientes más complejos, tales como residuos de la corriente secundaria, restos o desechos de la fabricación de ácido tereftálico. Se pueden usar materiales reciclados que se pueden descomponer en ácido tereftálico y dietilenglicol, tales como los productos de la digestión de tereftalato de polietileno.

El componente A) comprenderá por lo general de 20 a 60% en peso de la mezcla de reacción. En una realización adicional, el componente A) comprende 25% en peso o más de la mezcla de reacción. En una realización adicional, el componente A) comprende 55% en peso o menos de la mezcla de reacción.

5 El polietilenglicol, componente B, es un polímero de etilenglicol y tiene por lo general un peso molecular de 160 a 1.000. En una realización, el peso molecular es menor que 800, menor que 600 o incluso menor que 500. En una realización adicional, el peso molecular es menor que 400.

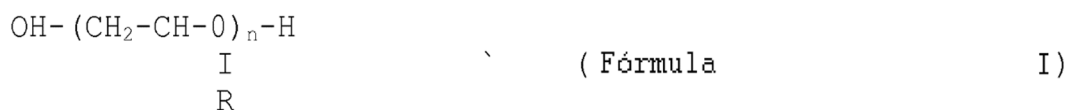
El polietilenglicol comprende por lo general de 40 a 75 por ciento en peso de la mezcla de reacción. En una realización adicional, el polietilenglicol comprenderá 70 por ciento en peso o menos de la mezcla de reacción.

10 Los polietilenglicoles están disponibles en el mercado o se pueden producir mediante la adición de óxido de etileno a un iniciador bifuncional mediante procedimientos bien conocidos en la técnica.

Si bien el componente B se describe en términos de un polietilenglicol, se pueden usar poliglicoles basados en glicoles que contienen más de 2 átomos de carbono, siempre que dichos poliglicoles estén dentro del peso molecular dado para el componente B). Además, puede ser posible usar glicoles que contienen grupos hidroxilo secundarios. Cuando se utilizan estos glicoles con grupos hidroxilo secundarios, generalmente se prefiere proteger dichos polioles para producir un hidroxilo primario, es decir, proteger terminalmente con óxido de etileno, de manera que el poliglicol contenga más de 75% de hidroxilos primarios.

Además del componente aromático A) y el componente de polietileno B), la mezcla de reacción puede incluir un glicol (componente C) que es diferente de B). Cuando se usa, dicho un glicol, o mezcla de glicoles, generalmente tendrá una funcionalidad nominal de 2 a 3. Si bien el componente C) puede tener un glicol con una funcionalidad de más de 3, para evitar un aumento en la viscosidad del material, se prefiere por lo general que la funcionalidad de dicha mezcla de glicoles que comprende el componente C) sea de 3 o menos.

En una realización, el glicol del componente C) puede ser etilenglicol, dietilenglicol, o un oxialquilenglicol de la fórmula:



25 en la que R es hidrógeno o un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y n es de 1 a 5 con la condición de que al menos 10 por ciento de los restos R sean un grupo alquilo inferior. En una realización adicional, n es 4 o menos. En una realización adicional, n es 3 o menos. En otra realización, todos los restos R serán un alquilo inferior. En una realización adicional, R es un grupo metilo. Los ejemplos de dichos alquilenglicoles incluyen propilenglicol y di-propilenglicol. En una realización adicional, el componente de glicol C) tendrá un peso molecular medio total de 180 o menos. Los ejemplos de tres glicoles funcionales incluyen glicerina y trimetilolpropano.

Cuando está presente, el componente C) generalmente comprenderá 5 por ciento en peso o más de componente C) y preferiblemente al menos 10 por ciento en peso de componente C). Por lo general, cuando está presente, el componente C) será menos del 35 por ciento en peso. En otra realización, el componente C) será menos de 30 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

35 Cuando el componente C) está presente, se pueden usar productos comerciales que contienen una mezcla en bruto de materiales para proporcionar los componentes B) y C). Por ejemplo, el procedimiento de producción puede proporcionar glicoles brutos que contienen de 15-20 por ciento en peso de dietilenglicol y el resto trietileno y glicoles superiores.

40 De acuerdo con los componentes en la fabricación del poliéster, el poliéster tendrá una funcionalidad nominal de dos. Cuando el componente C) está presente y comprende un glicol que tiene 3 o más grupos hidroxilo, el poliéster aromático puede tener una funcionalidad nominal superior a 2. En tales circunstancias, la funcionalidad por lo general será inferior a 2,3. La cantidad de materiales usados en la fabricación del poliéster por lo general proporcionará un poliéster que tendrá un índice de hidroxilo de 200 a 400. En realizaciones adicionales, el índice de hidroxilo del poliéster es menor que 350 y en una realización adicional menor que 300.

45 Por inclusión de una cantidad especificada de polipropilenglicol y, si se desea, un segundo glicol como se especificó anteriormente, junto con el componente aromático, la viscosidad del poliéster resultante es generalmente inferior a 2.500 mPa*s a 25°C, como se midió por UNI EN ISO 3219. En otras realizaciones, la viscosidad es de 2.000 mPa*s o menos. Si bien es deseable obtener un poliol con la menor viscosidad posible, debido a las limitaciones químicas prácticas y las aplicaciones de uso final, la viscosidad del poliol por lo general será superior a 350 mPa*s.

50 Un poliol poliéster aromático de la invención puede incluir cualquier cantidad menor de glicol que no haya reaccionado después de la preparación del poliéster poliol. Aunque no se desea, el poliol poliéster aromático puede incluir hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de diol libre. El contenido de glicol libre de los polioles poliéster

aromáticos de la invención por lo general es de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, y habitualmente de 1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, basado en el peso total de componente poliol poliéster. El poliol poliéster también puede incluir pequeñas cantidades de componente aromático residual, no interesterificado. Por regla general, los materiales no interesterificados estarán presentes en una cantidad inferior al 25 por ciento en peso basado en el peso total de los componentes combinados para formar los polioles poliéster aromáticos de la invención.

Los polioles poliéster están formados por la policondensación/transesterificación y polimerización de los componentes A y B, y si está presente el componente C en condiciones bien conocidas en la técnica. Véase, por ejemplo, *Polyurethane Handbook*, de G. Oertel, Carl Hanser Verlag, Munich, Alemania 1985, pp 54-62 y *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, de Mihail Ionescu, Rapra Technology, 2005, pp 263-294. En general, la reacción se realiza a una temperatura de 180 a 280°C. En otra realización, la reacción se realiza a una temperatura de al menos 200°C. En una realización adicional, la reacción se realiza a una temperatura de 215°C o superior. En una realización adicional, la transesterificación se realiza a una temperatura de 260°C o inferior.

Si bien la reacción puede tener lugar a presión reducida o aumentada, la reacción generalmente se lleva a cabo cerca de las condiciones de presión atmosférica.

Aunque la reacción puede tener lugar en ausencia de un catalizador, se pueden usar catalizadores que promueven la reacción de esterificación/transesterificación/polimerización. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen tetrabutiltitanato, óxido de dibutilestaño, metóxido de potasio, u óxidos de cinc, plomo o antimonio; compuestos de titanio tales como isopropóxido de titanio (IV) y acetilacetato de titanio. Cuando se usa, dicho catalizador se usa en una cantidad de 0,05 a 1 por ciento en peso de la mezcla total. En realizaciones adicionales, el catalizador está presente en una cantidad de 0,1 a 0,75 por ciento en peso de la mezcla total.

El (los) producto (s) volátil (es) de la reacción, por ejemplo, agua y/o metanol, generalmente se eliminan por arriba en el procedimiento y fuerzan la reacción de intercambio del éster hasta su finalización.

La reacción dura por lo general de una a cinco horas. El tiempo real requerido varía, por supuesto; con la concentración de catalizador, la temperatura, etc. En general, se desea no tener un ciclo de polimerización demasiado largo, tanto por motivos económicos como por el motivo de que si el ciclo de polimerización es demasiado largo, se puede producir una degradación térmica.

Los poliésteres de la presente invención se pueden usar como parte de una formulación de poliol para fabricar diversos productos de poliuretano o de poliisocianurato. El poliol, también denominado componente reactivo con isocianato, junto con un componente de isocianato, nos convierte en un sistema para producir poliuretano o poliisocianurato. Los poliésteres se pueden usar como parte de una formulación para preparar un poliuretano y son particularmente aplicables en formulaciones para producir espuma rígida, aplicación de espuma en aerosol, aislamiento de aparatos, formación de elastómeros, y diversos revestimientos, adhesivos y formulaciones de sellantes.

Los poliésteres se pueden usar solos o se pueden mezclar con otros polioles conocidos para producir mezclas de polioles. Dependiendo de la aplicación, el poliéster variará generalmente de 10 a 90% en peso de la formulación total de poliol. Los expertos en la técnica pueden determinar fácilmente la cantidad de polioles poliéster que se pueden usar para aplicaciones particulares. Por ejemplo, para formulaciones en aplicaciones de espuma rígida, el poliéster puede comprender por lo general de 30 hasta 80 por ciento en peso de la formulación de poliol. En otras de dichas realizaciones, el poliéster comprenderá menos del 70 por ciento en peso de la formulación de poliol. En formulaciones de pulverización para aplicaciones de espuma rígida, el poliéster por lo general será 60 por ciento en peso o menos de la mezcla de poliol. Cuando se prepara la formulación para aplicaciones de elastómeros, la cantidad de poliéster usada en tales formulaciones puede ser de 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la formulación total.

Los polioles representativos incluyen polioles poliéter, polioles poliéster diferentes del poliéster de la presente invención, resinas de acetal terminadas con polihidroxi, y aminas terminadas con hidroxilo. Los polioles alternativos que se pueden usar incluyen polioles basados en carbonato de polialquileño y polioles basados en polifosfato. Los preferidos son los polioles poliéter o poliéster. Los polioles poliéter se preparan añadiendo un óxido de alquileño, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8 átomos de hidrógeno activos. La funcionalidad del (de los) poliol (es) utilizado (s) en una formulación dependerá de la aplicación de uso final como es conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, típicamente los polioles adecuados para preparar poliuretanos rígidos incluyen aquellos que tienen un peso molecular medio de 100 a 10.000, y preferiblemente de 200 a 7.000. Dichos polioles tienen ventajosamente una funcionalidad de al menos 2, preferiblemente 3, y hasta 8, preferiblemente hasta 6, átomos de hidrógeno activo por molécula. Los polioles usados para espumas rígidas por lo general tienen un índice de hidroxilo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.200 y más preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 800.

Para la producción de elastómero de poliuretano, la funcionalidad del poliol o de la mezcla de polioles es generalmente de 1,8 a 2,2. La funcionalidad media de la mezcla de polioles no incluye ningún extensor de cadena o

agentes reticuladores que se puedan incluir en una formulación. El peso equivalente medio del poliol o de la mezcla de polioles para producir elastómero es por lo general de 500 a 3.000, preferiblemente de 750 a 2.500 y más preferiblemente de 1.000 a 2.200.

5 Los polioles poliéter se preparan mediante procedimientos conocidos en la técnica. La catálisis para esta polimerización del óxido de alquileno puede ser aniónica o catiónica, con catalizadores tales como KOH, CsOH, trifluoruro de boro, o un catalizador de complejo de cianuro metálico doble (DMC) tal como hexacianocobaltato de cinc o compuesto de fosfazenio cuaternario.

10 Los polioles que se derivan a partir de recursos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales también se pueden usar como polioles adicionales. Los ejemplos de dichos polioles incluyen aceite de ricino, poliésteres hidroximetilados como se describe en los documentos de patente WO 04/096882 y WO 04/096883, polioles hidroximetilados como se describe en las patentes de EE.UU. n^{os} 4.423.162; 4.496.487 y 4.543.369 y aceites vegetales "soplados" como se describe en las solicitudes de patente de EE.UU. publicadas 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488.

15 Los poliisocianatos adecuados para producir productos de poliuretano incluyen isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos. Dichos isocianatos son bien conocidos en la técnica.

20 Los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), mezclas de los mismos y mezclas poliméricas y monoméricas de MDI, 2,4-diisocianato de tolueno y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI) diisocianato de m- y p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano y diisocianato de difeniléter y 2,4,6-triisocianato de tolueno y 2,4,4'-triisocianato de difeniléter.

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

25 Entre los ejemplos de poliisocianatos alifáticos se incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluidos los isómeros cis o trans), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-tetrametileno, bis(ciclohexanoisocianato) de metileno (H₁₂MDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, análogos saturados de los isocianatos aromáticos anteriormente mencionados y mezclas de los mismos.

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

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

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

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

45 El poliisocianato se usa en una cantidad suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 80 a 600. El índice de isocianato se calcula como el número de grupos isocianato reactivos proporcionados por el componente de poliisocianato dividido por el número de grupos reactivos con isocianato en la composición formadora de poliuretano (que incluye aquellos contenidos por agentes de expansión reactivos con isocianato tal como agua) y multiplicado por 100. Se considera que el agua tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula a los efectos del cálculo del índice de isocianato. Un índice de isocianato preferido es de 90 a 400. Para aplicaciones de espuma rígida y elastómero, el índice de isocianato es generalmente de 100 a 150. Para productos de poliuretano-poliisocianurato, el índice de isocianato será generalmente mayor que 150.

50 También es posible usar uno o más extensores de cadena en la formulación para la producción de productos de poliuretano. La presencia de un agente de extensión de cadena proporciona propiedades físicas deseables del polímero resultante. Los extensores de cadena se pueden mezclar con el componente de poliol o pueden estar presentes como una corriente separada durante la formación del polímero de poliuretano. Un extensor de cadena es un material que tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos de 400, preferiblemente de menos de 300 y especialmente de 31-125 daltons. Los reticuladores también se pueden incluir en formulaciones para la producción de los polímeros de poliuretano de la

55

presente invención. Los "reticuladores" son materiales que tienen tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato inferior a 400. Los reticuladores contienen preferiblemente de 3-8, especialmente de 3-4 grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria por molécula y tienen un peso equivalente de 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50-125.

- 5 Para producir un elastómero basado en poliuretano, las cantidades de reticuladores generalmente usadas son de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 parte en peso, especialmente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso de polioles.

Para obtener velocidades de curado adecuadas, se puede incluir un catalizador dentro del componente de poliol. Los catalizadores adecuados incluyen los compuestos de amina terciaria y organometálicos tales como los descritos en la patente de EE.UU. 4.495.081. Cuando se usa un catalizador de amina está presente ventajosamente en una cantidad de 0,1 a 3, preferiblemente de 0,1 a 1 y más preferiblemente de 0,4 a 0,8 por ciento en peso del peso total de poliol y agente de extensión de cadena opcional. Cuando el catalizador es un catalizador organometálico, está presente ventajosamente en una cantidad de 0,001 a 0,2, preferiblemente de 0,002 a 0,1 y más preferiblemente de 0,01 a 0,05 por ciento en peso del peso total de poliol y agente de extensión de cadena opcional. Los catalizadores particularmente útiles incluyen en el caso de los catalizadores de amina; trietilendiamina, bis(N,N-dimetilaminoetil)éter y di(N,N-dimetilaminoetil)amina y en el caso de los catalizadores organometálicos; octoato estannoso, dilaurato de dibutilestano y diacetato de dibutilestano. Se pueden emplear ventajosamente las combinaciones de catalizadores de amina y organometálicos.

- 10 Los poliésteres de la presente invención son particularmente adecuados para su uso en aplicaciones en las que se desea obtener propiedades de retardo de llama proporcionadas por el contenido de aromáticos. La baja viscosidad de los polioles los hace adecuados para su uso en espuma rígida de aislamiento por pulverización. La baja viscosidad también es adecuada para producir prepolímeros terminados en isocianato cuando se desea una baja viscosidad. Los polioles también se pueden usar como un aditivo reductor de la viscosidad en las formulaciones de poliol convencionales.

- 25 Los agentes de expansión utilizados en la composición formadora de poliuretano son conocidos en la técnica e incluyen agentes de expansión físicos tales como un agente hidrocarbonado, hidrofluorcarbonado, hidrocloreofluorcarbonado, fluorcarbonado, dialquil éter o dialquil éteres sustituidos con flúor, o una mezcla de dos o más de los mismos. Por lo general se prefiere incluir adicionalmente agua en la formulación, además del agente de soplado físico. En muchas formulaciones de poliol, un agente de soplado físico puede actuar como un cortador de viscosidad. Una ventaja del poliéster de baja viscosidad de la presente invención es que puede permitir una mayor variación en las formulaciones de poliol ya que existe una necesidad reducida de depender del soplado físico para modificar la viscosidad del sistema.

- 30 El (los) agente (s) de soplado se usa (n) generalmente en una cantidad que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 35 partes en peso por 100 partes en peso de poliol (es). El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como un gas en expansión. El agua se usa adecuadamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 7,5, preferiblemente de 1,5 a 5,0 partes en peso por 100 partes en peso de poliol (es). En realizaciones adicionales, la cantidad de agua será de 1,5 a 3,5 partes en peso por 100 partes en peso de poliol (es).

- 40 Además de los ingredientes anteriores, la composición formadora de poliuretano puede incluir diversos componentes auxiliares, tales como tensioactivos, cargas, colorantes, enmascaradores de olores, retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizantes frente a la radiación UV, agentes antiestáticos, modificadores de la viscosidad, y similares conocidos en la técnica.

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

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

Los ejemplos de estabilizantes frente a la radiación UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutil tiocarbamato de cinc, 2,6-ditercbutil-catecol, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas y fosfitos.

- 50 Excepto por las cargas, los aditivos anteriores se usan por lo general en pequeñas cantidades, tal como del 0,01 por ciento al 3 por ciento en peso de la formulación de poliuretano. Las cargas se pueden usar en cantidades tan altas como del 50% en peso de la formulación de poliuretano.

- 55 La composición formadora de poliuretano se prepara juntando los diversos componentes entre sí en las condiciones de modo que se produzca una reacción entre el (los) poliol (es) y el (los) isocianato (s), se genere un gas a partir del agente de soplado, y se expanda y cure la composición. Todos los componentes (o cualquier subcombinación de los mismos), excepto el poliisocianato, si se desea, se pueden premezclar formando una composición de poliol formulada, que luego se mezcla con el poliisocianato cuando se va a preparar la espuma.

Para la preparación de polímeros de poliuretano sólidos o microcelulares, dicho polímero se prepara típicamente mezclando íntimamente los componentes de la reacción a temperatura ambiente o una temperatura ligeramente elevada durante un breve período y vertiendo a continuación la mezcla resultante en un molde abierto, o inyectando la mezcla resultante en molde cerrado, que en cualquiera de los casos se calienta. La mezcla reacciona adoptando la forma del molde para producir un polímero de poliuretano de una estructura predefinida, que luego, cuando se ha curado suficientemente, se retira del molde con un riesgo mínimo de incurrir en una deformación mayor que la permitida para su aplicación final prevista.

Se debe entender que la presente descripción se realiza únicamente con fines ilustrativos y no debe interpretarse que limita el alcance de la presente invención de manera alguna. Por lo tanto, los expertos en la materia apreciarán que se pueden realizar diversas modificaciones y alteraciones a las realizaciones descritas en esta memoria sin apartarse del espíritu y alcance pretendidos de la presente invención. Las ventajas y detalles adicionales de la presente invención son evidentes tras un examen de los siguientes ejemplos y reivindicaciones anexas.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no están destinados a limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Una descripción de los materiales de partida utilizados en los ejemplos es la siguiente.

VORANOL * CP 450 es un poliol de polioxipropileno iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 450.

VORANOL CP-1421 es un poliol de alimentación mixta de polioxietileno-polioxipropileno iniciado con glicerina que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 33, poliol disponible de The Dow Chemical Company con el nombre comercial VORANOL CP-1421.

VORANOL RH 360 es un poliol de polioxipropileno iniciado con sacarosa/glicerina que tiene una funcionalidad de aproximadamente 4,6 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 360, disponible de The Dow Chemical Company con el nombre comercial Voranol RH 360.

VORANOL P1010 es un poliol de polioxipropileno iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000.

VORANOL P400 es un poliol de polioxietileno iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 400.

DABCO DC 5598 es un tensioactivo de silicona disponible de Air Products. (DABCO es una marca comercial de Air Products Corporation).

Empilan NP-9 es un tensioactivo de nonil fenol etoxilado no iónico.

Simulsol TOGE es un poliol poliéter que tiene un valor de hidroxilo indicado de 900 y funcionalidad de 3, obtenido de Seppic Inc.

TERCAROL * 5902 es un poliol poliéter de polioxipropileno-polioxietileno (36%) iniciado con diamina aromática que tiene un índice de hidroxilo de 340 a 400, funcionalidad de aproximadamente 3,5, disponible de The Dow Chemical Company con el nombre comercial TERCAROL 5902.

* VORANOL y TERCAROL son marcas comerciales de The Dow Chemical Company.

Stepanpol PS 3152 es un poliol poliéster basado en anhídrido ftálico-dietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo de 290 a 325 y funcionalidad de 2, obtenido de Stepan Company.

DMEA es dimetiletanolamina (catalizador de amina?).

DMCHA es N,N-dimetilciclohexilamina

Producción del Poliéster 1. Se cargan dietilenglicol (289,5 g), polietilenglicol 200 (1.800 g) y ácido tereftálico (910,5 g) en un matraz de vidrio de 5.000 ml provisto de un tubo de entrada de nitrógeno, agitador neumático, termómetro y condensador. Se aplica calor y el contenido del matraz se eleva a 230-235°C. A una temperatura de 220°C, se carga (0,15 g) de un catalizador de acetilacetato de titanio (Tyzor AA-105 de Du Pont) y se aplica un pequeño flujo de nitrógeno. La mezcla se mantiene a 230-235°C durante 5 horas. El poliol poliéster en este punto tiene un índice de ácido por debajo de 0,5 mg de KOH/g. El contenido del matraz se enfría hasta la temperatura ambiente en condiciones atmosféricas.

Poliéster de referencia. En el aparato descrito para el Poliéster 1 se añaden dietilenglicol (1.820 g), y ácido tereftálico (1.680 g). El procedimiento de producción del poliéster de control es como el dado para la producción del Poliéster 1.

Las propiedades del Poliéster 1 y del poliéster de control se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Especificaciones del poliéster	Poliéster 1	Control
Valor de ácido (mg de KOH/g)	0,4	0,3
Índice de hidroxilo (mg de KOH/g)	240	241
Viscosidad a 25°C mPa*s	1.200	15.000
Estado físico a 25°C tras 1 semana	Líquido	Sólido

Los resultados muestran que el poliéster preparado utilizando polietilenglicol tiene una viscosidad sustancialmente menor que el poliéster de control preparado utilizando dietilenglicol.

Ejemplo 1

El Poliéster 1 preparado como se describió anteriormente se usa en formulaciones para preparar aislamiento de poliisocianurato rígido para paneles discontinuos, usando una máquina de alta presión (Cannon A40). Una formulación de control usa poliol poliéster Terate 4026 (de Invista), un poliol poliéster aromático que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 205 y una viscosidad de aproximadamente 2.500 mPa*s a 25°C. Los polioles formulados se dan en la Tabla 1.

Tabla 2

	C1	1
Voranol CP-1421	8,2	8,2
Tercarol 5902	11,6	11,6
Terate 4026	52,8	
Poliéster 1		52,8
TCP (fosfato de triscloroisopropilo)	10,2	10,2
TEP (fosfato de trietilo)	6,8	6,8
Etilfosfonato de dietilo	5,8	5,8
DMCHA	0,3	0,3
Enpilan NP-9	2,3	2,3
Silicona DC 5598	1,7	1,7
Agua	0,3	0,3
Total %	100	100

Los polioles formulados se combinan con otros aditivos y el isocianato M-600 proporcionados en la Tabla 3. El M-600 es un polifenilisocianato de polimetileno, disponible en The Dow Chemical Company, que tiene un contenido de isocianato de aproximadamente 30,3% y una funcionalidad media de 2,85.

Tabla 3

	C1	1
Poliol formulado	100	100
Catalizador *	3,2	3,2
Aditivo de agente de soplado **	5,5	5,5

n-pentano	9,7	9,7
M-600	225	225
Índice de isocianato	1,9	1,9

* Sistema catalítico que contiene acetato de potasio (DABCO K 2097 de Air Products)

** Formulaci3n de 1cido f3rmico

Las propiedades del procedimiento de formaci3n de espuma y la espuma resultante se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Reactividad*	C1	1
CT (s)	5	5
GT (s)	48	45
Tiempo exento de pegajosidad (s)	66	56
FRD 30 min (Kg/m ³)	37,1	37,8
Resistencia a la compresi3n en verde ²		
3 min (Kpa)	106,3	156
4 min (Kpa)	123,5	164,8
5 min (Kpa)	136,1	177,5
Densidad de la espuma, molde Jumbo a 45°C		
Densidad (Kg/m ³) ⁴	41,7	42,6
Friabilidad ³		
(peso final-peso inicial)		
Vinitial wg X 100%		
Núcleo DIN 4102 B2		
Medici3n de 5 muestras (mm)	8, 7, 6, 7, 7	6, 6, 6, 6, 6
Media (mm)	7	6

5 * CT y GT son, respectivamente, el tiempo de crema y el tiempo de gel medido en segundos. FRD es densidad de subida libre.

² La resistencia a la compresi3n se mide de acuerdo con UNI6350.

³ La friabilidad se mide de acuerdo con ASTM C421.

⁴ La densidad se mide de acuerdo con ASTM D 1622.

10 Los datos indican que la espuma producida con los poliésteres de la presente invenci3n es capaz de superar el ensayo B2.

Ejemplo 2

15 El Poliéster 1 se usa en formulaciones para la producci3n de elastómeros como se da en la Tabla 5. Para la producci3n de elastómeros, generalmente se prefiere tener una Tg alta del elastómero final para evitar la deformaci3n/el esfuerzo a altas temperaturas. La comparativa utiliza el poliéster aromático Stepanpol PS 3152.

Tabla 5

Materiales de partida /Ejemplos	C2	2	3
StephanPol PS 3152	34,5	-	-
Poliéster 1	-	34,5	47,5
Voranol P1010	16,2	16,2	7
Voranol P400	14,3	14,3	9
Voranol CP 450	8,5	8,5	13
Voranol RH 360	8,5	8,5	6,5
Tercarol 5902	10	10	8
Voranol RA 640	6	6	6
Simulsol TOGE	2	2	3
Total	100	100	100
Tg * (°C)	74	66,28	73,66

* La Tg se mide por análisis de calorimetría de barrido diferencial (DCS) utilizando TA Instrument DSC Q200. Condiciones experimentales: rampa de temperatura de 25°C a 180°C, a 10°C/min; flujo de atmósfera de nitrógeno a 50 ml/min; capsula de muestras de aluminio de TZero Hermetic. Las muestras se enfrían nuevamente hasta 25°C, a 10°C/min y luego se calientan nuevamente hasta 180°C con una rampa térmica de 10°C/min.

5

Los resultados indicaron que el poliéster de la presente invención, aunque tiene un contenido de aromáticos menor que el poliéster, debido a la baja viscosidad, se puede usar en niveles superiores en formulaciones que dan como resultado un producto con propiedades de Tg similares a un control.

10 Otras realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de una consideración de esta especificación o práctica de la invención descrita en este documento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una espuma rígida que comprende la etapa de hacer reaccionar un poliisocianato con una composición de polioli, en el que la composición de polioli comprende:

de 10 a 90 por ciento en peso de un polioli poliéster que comprende el producto de reacción de:

- 5 A) un componente aromático que comprende 80 por ciento en moles o más de ácido tereftálico;
 B) polietilenglicol que tiene un peso molecular de 160 a 1.000; y
 C) un glicol diferente del glicol de B);

en el que A, B y C están presentes en la reacción basándose en el porcentaje en peso de 20 a 60 por ciento en peso de A); de 40 a 75 por ciento en peso de B); y de 5 a 35 por ciento en peso de C); y

- 10 el resto de la composición de polioli es al menos un segundo polioli, en el que el segundo polioli es un polioli poliéter que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 10.000 y contiene al menos un polioli con una funcionalidad de 2 a 6 y un índice de hidroxilo de 200 a 1.200.

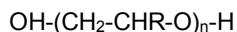
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de aromáticos comprende 85 por ciento en moles o más de ácido tereftálico.

- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el contenido de aromáticos comprende 95 por ciento en moles o más de ácido tereftálico.

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polietilenglicol tiene un peso molecular de menos de 500.

- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el componente C) está presente en una cantidad de 5 a menos de 30 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en el que el componente C) es etilenglicol, dietilenglicol, o un oxialquilenglicol de la fórmula:



(Fórmula I)

- 25 en la que R es hidrógeno o un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono y n es de 1 a 5 con la condición de que al menos 10 por ciento de los restos R sean un grupo alquilo inferior.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el componente C es etilenglicol o dietilenglicol.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polioli poliéster tiene una viscosidad de menos de 2.500 mPa*s a 25°C, como se midió por UNI EN ISO 3219 y un índice de hidroxilo de 200 a 400.

- 30 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el polioli tiene una viscosidad de 2.000 mPa*s o menos.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el 80 por ciento en moles o más del contenido de aromáticos del poliéster se deriva de ácido tereftálico.

- 35 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el isocianato es de la serie de 4,4'-diisocianato de difenilmetano.