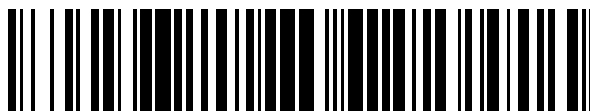


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 625**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2008 PCT/US2008/052396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2008 WO08094963**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2008 E 08728511 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2115027**

54 Título: **Polioles iniciados por cis y/o trans orto-ciclohexanodiamina y espuma de poliuretano rígido fabricada a partir de ellos**

30 Prioridad:

30.01.2007 US 898334 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2019

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 2 699 625 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

Poliolios iniciados por cis y/o trans orto-ciclohexanodiamina y espuma de poliuretano rígido fabricada a partir de ellos

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de patente de Estados Unidos número 60/898.334, presentada el 30 de enero de 2007.

5 Esta invención se refiere a la fabricación de espumas rígidas de poliuretano.

Las espumas de poliuretano rígidas han sido ampliamente utilizadas durante varias décadas como espumas aislantes en electrodomésticos y otras aplicaciones, así como en diversos otros usos. Estas espumas se preparan en una reacción de un poliisocianato y uno o más compuestos de tipo polioliol, poliamina o aminoalcohol. Los compuestos de tipo polioliol, poliamina o aminoalcohol se pueden caracterizar por tener pesos equivalentes por grupo reactivo con isocianato de hasta aproximadamente 300 y un promedio de más de tres grupos reactivos con isocianato por molécula. La reacción se realiza en presencia de un agente de soplado que genera un gas a medida que la reacción avanza. El gas expande la mezcla de reacción y confiere una estructura celular.

Originalmente, el agente de soplado elegido era un clorofluorocarbono "duro" (CFC) tal como triclorofluorometano o diclorodifluorometano. Estos CFCs se trataban muy fácilmente y producían una espuma que tenía muy buenas propiedades de aislamiento térmico. Sin embargo, los agentes de soplado de CFC han sido eliminados gradualmente debido a motivos medioambientales.

Los CFCs se han reemplazado por otros agentes de soplado tales como hidrofluorocarbonos, compuestos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición, hidroclorofluorocarbonos, compuestos de tipo éter, y agua (que reacciona con los isocianatos para generar dióxido de carbono). Por lo general, estos agentes de soplado alternativos son aislantes térmicos menos efectivos que sus predecesores de tipo CFC. La capacidad de una espuma para proporcionar aislamiento térmico se expresa a menudo en términos del "factor k", que es una medida de la cantidad de calor que se trasfiere a través de la espuma por unidad de área por unidad de tiempo, teniendo en cuenta el espesor de la espuma y la diferencia de temperatura aplicada a través del espesor de la espuma. Las espumas producidas usando agentes de soplado alternativos tienden a tener factores k más altos que las producidas usando agentes de soplado de tipo CFC "duro". Esto ha obligado a los productores de espumas rígidas a modificar las formulaciones de sus espumas de otras formas para compensar la pérdida de los valores de aislamiento térmico que proceden de los cambios en el agente de soplado. Muchas de estas modificaciones están enfocadas a reducir el tamaño de celda en la espuma. Las celdas con tamaños más pequeños tienden a proporcionar mejores propiedades de aislamiento térmico.

Se ha encontrado que las modificaciones de una formulación de espuma rígida que mejoran el factor k tienden a afectar a las características de tratamiento y procesado de la formulación de una manera no deseable. Las características de endurecimiento de la formulación son importantes, especialmente en aplicaciones de vertido in situ tales como espuma para electrodomésticos. Los frigoríficos y los armarios congeladores, por ejemplo, se aíslan normalmente montando parcialmente una carcasa exterior y un forro interior y manteniéndolos en posición de manera que se forme una cavidad entre ellos. Esto se hace, a menudo, utilizando una plantilla posicionadora u otro aparato. La formulación de espuma se introduce en la cavidad, donde se expande para rellenar dicha cavidad. La espuma proporciona aislamiento térmico e imparte resistencia estructural al conjunto montado. La manera en la que se endurece la formulación de la espuma es importante en al menos dos aspectos. En primer lugar, la formulación de espuma debe endurecerse rápidamente para formar una espuma dimensionalmente estable, de manera que el armario congelador acabado se pueda retirar de la plantilla posicionadora portapiezas. Esta característica se denomina generalmente tiempo de "desmoldeo" y afecta directamente a la velocidad la que se pueden producir los armarios o arcones.

Además, las características de endurecimiento del sistema afectan a una propiedad conocida como "índice de fluidez" o simplemente "fluidez". Una formulación de espuma se expandirá hasta una cierta densidad (conocida como la "densidad de desarrollo libre") si se permite que se expanda frente a limitaciones mínimas. Cuando la formulación debe rellenar un frigorífico o armario congelador, su expansión está algo limitada de varias maneras. La espuma se debe expandir principalmente en una dirección vertical (más que horizontal) dentro de una cavidad estrecha. Como consecuencia, la formulación se debe expandir frente a una cantidad significativa de su propio peso. La formulación de espuma también debe fluir alrededor de las esquinas y en todas las partes de los huecos de las paredes. Además, la cavidad a menudo no tiene salida de gases o la tiene limitada, de manera que la atmósfera en la cavidad ejerce una presión adicional sobre la espuma en expansión. Debido a estas limitaciones, se necesita una mayor cantidad de la formulación de espuma para rellenar la cavidad que la que se predeciría a partir solamente de la densidad de desarrollo libre. La cantidad de formulación de espuma necesaria para rellenar mínimamente la cavidad se puede expresar como una densidad de relleno mínima (el peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación de la densidad de relleno mínima a la densidad de desarrollo libre es el índice de fluidez. El índice de fluidez es idealmente 1,0, pero es del orden de 1,5 en formulaciones comercialmente prácticas. Se prefiere un índice de fluidez más bajo, a igualdad de todas las demás cosas, debido que los costes de materia prima son inferiores cuando se necesita menor peso de espuma.

Las modificaciones de las formulaciones de espuma que favorecen un factor k bajo tienden a tener un efecto adverso sobre el tiempo de desmoldeo, el índice de fluidez o ambos. Por lo tanto, aunque se han desarrollado formulaciones que coinciden estrechamente con las formulaciones basadas en CFC convencionales en el factor k, el coste global de usar estas formulaciones es a menudo más alto debido a una productividad inferior (debido a los mayores tiempos de desmoldeo), a costes de materias primas más elevados (debido a un índice de fluidez más alto) o a ambas causas.

Lo que se desea es una formulación de espuma rígida que proporcione una espuma con un factor k bajo con un índice de fluidez bajo y con un tiempo de desmoldeo corto.

La invención es un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano rígida, que comprende:

a) formar una mezcla de reacción que contiene al menos

- 1) una mezcla de un poliol iniciado por amina con al menos otro poliol, siempre y cuando tal mezcla contenga de 5 a 75 % en peso del poliol iniciado por amina;
- 2) al menos un agente de soplado hidrocarbonado; y
- 3) al menos un poliisocianato; y

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

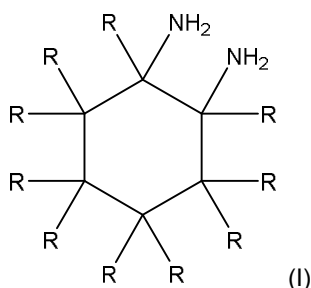
en la cual,

el poliol iniciado por amina tiene una funcionalidad de hidroxilo de 3,7 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 175 y es un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄ con al menos un compuesto iniciador de tipo ortociclohexanodiamina; y

la mezcla de polioles tiene un promedio de 3,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo promedio de 90 a 175.

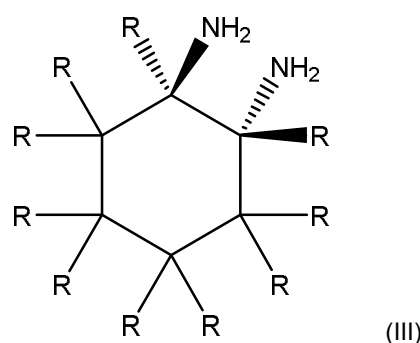
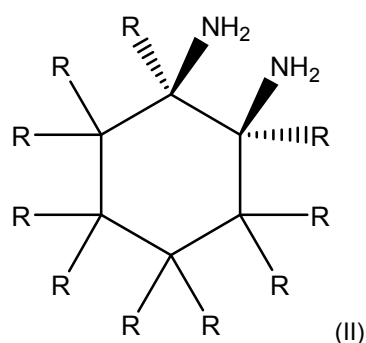
Se ha encontrado que las formulaciones de espuma rígida que incluyen el poliol de la invención presentan a menudo características de endurecimiento deseables (según se indica mediante un índice de fluidez inferior a 1,8 y tiempos de desmoldeo cortos) y se endurecen para formar una espuma que tiene excelentes propiedades de aislamiento térmico (es decir, un factor k bajo). Estas ventajas se aprecian particularmente cuando el poliol iniciado por amina de la invención se usa en una mezcla que contiene uno o más de otros polioles que tienen una funcionalidad de hidroxilo de 4 a 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 200.

El poliol iniciado por amina es un poliéter que se prepara a partir de un compuesto iniciador de tipo ortociclohexanodiamina, donde el término "orto" indica que los grupos amino están unidos a átomos de carbono adyacentes del anillo de ciclohexano. Este compuesto iniciador se puede representar mediante la estructura I:



en la cual cada R es, de manera independiente, un hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄. Preferiblemente, cada R es un hidrógeno o un metilo. Más preferiblemente, cada R es un hidrógeno, de tal modo que el compuesto iniciador es 1,2-diaminociclohexano. Se pueden usar mezclas de dos o más compuestos iniciadores que corresponden a la estructura precedente.

Los iniciadores con la estructura precedente existen en dos o más formas diastereoisoméricas, puesto que los grupos amino pueden estar en configuración cis (en la que están en el mismo lado del anillo, como se ilustra en la estructura II) o en configuración trans (en la que están en lados opuestos del anillo, como se ilustra en la estructura III). Además, son posibles otras estructuras diastereoméricas cuando no todos los grupos R son el mismo. En tales casos, se pueden usar cualquiera de las formas diastereoisoméricas, o mezclas de cualesquiera dos o más de las formas diastereoisoméricas. Las estructuras II y III son:



R tiene el mismo significado en las estructuras II y III que en la estructura I anterior. El compuesto de tipo orto-ciclohexanodiamina puede estar esencialmente todo en forma del isómero cis; es decir, 90 % o más, preferiblemente 95 % o más, de la orto-ciclohexanodiamina está presente en forma de isómero cis. De forma alternativa, el compuesto de tipo orto-ciclohexanodiamina puede estar esencialmente todo en forma del isómero trans; es decir, 90 % o más, preferiblemente 95 % o más, e incluso más preferiblemente 98 % o más de la orto-ciclohexanodiamina está presente en forma de isómero trans. Se ha encontrado que los polioles preparados a partir de una mezcla que contiene esencialmente todo isómero trans tienden a tener viscosidades significativamente más altas que en otros casos, como los polioles preparados utilizando mezclas de cis y trans orto-ciclohexanodiaminas. A menudo es conveniente, por consideraciones económicas y cuando se desea un producto de baja viscosidad, usar una mezcla de cis y trans orto-ciclohexanodiamina. La mezcla puede contener de 10 a 90 % del isómero cis, preferiblemente de 20 a 80 % y especialmente de 20 a 50 % del isómero cis, respecto del peso total de las orto-ciclohexanodiaminas.

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

Se hace que el compuesto iniciador reaccione con al menos un óxido de alquileo C_2 - C_4 para producir el poliol iniciado por amina de la invención. El óxido de alquileo puede ser óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2 o 2,3-butileno, óxido de tetrametileno o una combinación de dos o más de los compuestos anteriores. Si se usan dos o más óxidos de alquileo, se pueden añadir al iniciador de manera simultánea (para formar un copolímero al azar) o bien de forma secuencial (para formar un copolímero de bloques). Generalmente se prefiere usar menos el óxido de butileno y el óxido de tetrametileno. Los más preferidos son el óxido de etileno, el óxido de propileno y sus mezclas. Las mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno pueden contener los óxidos en cualquier proporción. Por ejemplo, una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno puede contener de 10 a 90 por ciento en moles de óxido de etileno, preferiblemente de 30 a 70 por ciento en moles de óxido de etileno o de 40 a 60 por ciento en moles de óxido de etileno.

Se añade al iniciador suficiente cantidad de óxido(s) de alquileo como para producir un poliol iniciado por amina que tiene una funcionalidad promedio de 3,7 a 4,0 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 175. Un peso equivalente de hidroxilo más preferido para la producción de espuma rígida es de 100 a 130.

La reacción de alcoxilación se lleva a cabo, de forma conveniente, formando una mezcla del óxido o de los óxidos de alquileo con el iniciador y sometiendo la mezcla a condiciones de temperatura elevada y presión superatmosférica. Las temperaturas de polimerización pueden ser, por ejemplo, de 110 a 170°C y las presiones pueden ser, por ejemplo, de 2 a 10 bar (es decir, de 200 a 1000 kPa). Se puede usar un catalizador, en particular si se añade más de un mol de óxidos de alquileo por equivalente de hidrógeno de amina en el compuesto iniciador. Entre los catalizadores de alcoxilación adecuados se incluyen bases fuertes tales como los hidróxidos de metales alcalinos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, por ejemplo) y aminas terciarias, así como los denominados catalizadores de cianuro de doble metal (entre los cuales los más destacados son los complejos de hexacianocobaltato de zinc). La reacción se puede realizar en dos o más etapas de forma que no se usa catalizador en la primera etapa y se añaden de 0,5 a 1,0 moles de óxido de alquileo al iniciador por equivalente de hidrógenos de amina, y luego en una o más etapas posteriores en las cuales se añade más óxido de alquileo en presencia de un catalizador tal como se ha descrito. Los catalizadores de hidróxido de metal alcalino se pueden retirar, dejar en el producto o neutralizar con un ácido, dejando los restos en el producto. Los restos de los catalizadores de cianuros de doble metal se pueden dejar en el producto, pero se pueden eliminar en lugar de ello si se desea.

Los polioles iniciados por amina preferidos son: (a) el producto de reacción de 1,2-diaminociclohexano con óxido de etileno; (b) el producto de reacción de 1,2-diaminociclohexano con óxido de propileno; y (c) el producto de reacción de 1,2-diaminociclohexano con una mezcla de 30 a 70 por ciento en moles de óxido de etileno y 70 a 30 por ciento en moles de óxido de propileno, en cada caso con una funcionalidad de 3,7 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 175, en especial de 100 a 130. En cada uno de los casos precedentes, el 1,2-diaminociclohexano es muy preferiblemente una mezcla de los diastereoisómeros cis y trans que tiene de 25 a 75 % del diastereoisómero cis y de 75 a 25 % del diastereoisómero trans, o de 90 a 100 % de cada uno de los isómeros cis o trans.

El poliol iniciado por amina de la invención es útil para preparar espuma de poliuretano rígida. La espuma rígida de poliuretano se prepara a partir de una composición que forma poliuretano que contiene al menos (1) el poliol iniciado por amina combinado con uno o más polioles distintos, (2) al menos un poliisocianato orgánico y (3) al menos un agente de soplado hidrocarbonado tal como se describe más adelante con más detalle.

- 5 El poliol iniciado por amina de la invención constituye de 5 a 75 % en peso de la mezcla de polioles. El poliol iniciado por amina de la invención puede constituir de 10 a 60 % en peso de la mezcla de polioles, o de 10 a 50 % en peso de la mezcla de polioles.

La mezcla de polioles tiene un promedio de 3,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo promedio de 90 a 175. Cualquier poliol dentro de la mezcla considerado individualmente puede tener una funcionalidad o un peso equivalente fuera de estos intervalos, siempre y cuando la mezcla cumpla con estos parámetros. No se considera el agua en la determinación de la funcionalidad o peso equivalente de la mezcla de polioles.

Un promedio de funcionalidad de hidroxilo más preferido para una mezcla de polioles es de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo por molécula. Un promedio incluso más preferido de funcionalidad de hidroxilo para la mezcla de polioles es de aproximadamente 3,8 a aproximadamente 5 grupos hidroxilo por molécula. Un peso equivalente de hidroxilo promedio más preferido para una mezcla de polioles es de aproximadamente 110 a aproximadamente 130.

Entre los polioles adecuados que se pueden usar conjuntamente con el poliol iniciado por amina de la invención se incluyen poliéter polioles, los cuales se preparan de forma sencilla polimerizando un óxido de alquileño sobre un compuesto iniciador (o mezcla de compuestos iniciadores) que tiene múltiples átomos de hidrógeno activos. El compuesto o los compuestos iniciadores pueden incluir alquilenglicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y similares), éteres de glicol (como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares), glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros azúcares y productos similares. Una parte del compuesto iniciador puede ser tal que contenga grupos amino primarios y/o secundarios, tal como en compuestos como etilendiamina, hexametilendiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluendiamina (todos los isómeros) y similares. Los polioles iniciados por amina de estos tipos tienden a ser algo autocatalíticos. El óxido de alquileño usado para producir los polioles adicionales es tal como se describe antes en relación con el poliol iniciado por amina de la invención. El óxido de alquileño de elección es el óxido de propileno, o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

También se pueden usar poliéster polioles como polioles adicionales, pero generalmente se prefieren menos, ya que suelen tender a tener funcionalidades más bajas. Entre los poliéster polioles se incluyen los productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o con sus anhídridos, preferiblemente, con ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos o anhídridos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, por ejemplo, con átomos de halógenos. Los ácidos policarboxílicos pueden ser insaturados. Ejemplos de estos ácidos policarboxílicos son ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico. Los polioles usados para producir los poliéster polioles incluyen etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y similares.

En una realización preferida, el poliol iniciado por amina de la invención se usa como una mezcla con al menos otro poliéter poliol que tiene una funcionalidad promedio de 4,5 a 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 por sorbitol o por sacarosa / glicerina. El poliol iniciado por amina de la invención puede constituir de 10 a 70 % del peso de la mezcla, en este caso. Ejemplos de poliéters iniciados por sorbitol o sacarosa / glicerina adecuados que se pueden usar son los polioles Voranol® 360, Voranol® RN411, Voranol® RN490, Voranol® 370, Voranol® 446, Voranol® 520, Voranol® 550 y Voranol® 482, todos ellos comercializados por la empresa Dow Chemical.

En otra realización preferida, el poliol iniciado por amina de la invención se usa en una mezcla de polioles que contiene también al menos otro poliéter poliol que tiene una funcionalidad promedio de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175, y que no está iniciado por amina y al menos otro poliol iniciado por amina que tiene una funcionalidad promedio de 2,0 a 4,0 (preferiblemente de 3,0 a 4,0) y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 225. El otro poliol iniciado por amina puede ser iniciado, por ejemplo, con amoniaco, etilendiamina, hexametilendiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, toluendiamina (todos los isómeros) y similares. En este caso se prefieren polioles iniciados por etilendiamina y toluendiamina. La mezcla de polioles puede contener de 5 a 50 % en peso del poliol iniciado por amina de la invención; de 20 a 70 % en peso del poliol no iniciado por amina y de 2 a 20 % en peso del otro poliol iniciado por amina. La mezcla de polioles puede contener hasta 15 % en peso de todavía otro poliol más, que no está iniciado por amina y que tiene una funcionalidad de hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 500, preferiblemente de 200 a

500. Entre los ejemplos específicos de las mezclas de polioles que se acaban de describir se incluye una mezcla de 5 a 50 % en peso del poliol iniciado por amina de la invención, de 20 a 70 % en peso de un poliéter poliol iniciado por sorbitol o sacarosa / glicerina que tiene una funcionalidad promedio de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175, de 2 a 20 % en peso de un poliol iniciado por etilendiamina que tiene un peso equivalente de 100 a 225, y de 0 a 15 % en peso de un poliol no iniciado por amina que tiene una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 500.

Las mezclas de polioles descritas se pueden preparar obteniendo los polioles constituyentes por separado, individualmente, y luego mezclándolos juntos. De forma alternativa, las mezclas de polioles se pueden preparar formando una mezcla de los respectivos compuestos iniciadores y alcoxilando luego la mezcla de iniciadores para formar directamente la mezcla de polioles. Tales polioles "co-iniciados" se pueden preparar utilizando como iniciadores la aminociclohexanoalquilamina y otra amina, para formar una mezcla de polioles iniciados por aminas. Se pueden emplear combinaciones de estos enfoques.

La composición que forma poliuretano contiene al menos un poliisocianato orgánico. De forma ventajosa, el poliisocianato orgánico o la mezcla suya contiene un promedio de al menos 2,5 grupos isocianato por molécula. Una funcionalidad de isocianato preferida es de 2,5 a 3,6 o de 2,6 a 3,3 grupos de isocianato por molécula. De manera ventajosa, el poliisocianato o su mezcla tiene un peso equivalente de isocianato de 130 a 200. Este valor es preferiblemente de 130 a 185, y más preferiblemente de 130 a 170. Estos valores de funcionalidad y peso equivalente no necesitan aplicarse respecto de cada poliisocianato considerado individualmente en una mezcla, siempre y cuando la mezcla, en conjunto, tenga estos valores.

Entre los poliisocianatos adecuados se incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Se prefieren, generalmente, los poliisocianatos aromáticos. Entre los ejemplos de poliisocianatos se incluyen, por ejemplo, m-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), los diversos isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotoluen-diisocianato, MDI hidrogenado (H_{12} MDI), naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetano-diisocianato, polimetileno-polifenilenoisocianatos, polimetileno-polifenilenoisocianatos hidrogenados, tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Los poliisocianatos preferidos son los denominados productos MDI poliméricos, los cuales son una mezcla de polimetileno-polifenilenoisocianatos en MDI monomérico. Los productos MDI poliméricos especialmente adecuados tienen un contenido de MDI libre de 5 a 50 % en peso, más preferiblemente de 10 a 40 % en peso. Tales productos de MDI poliméricos están disponibles en la compañía The Dow Chemical Company, que los comercializa con las marcas registradas PAPI® y Voranate®.

Un poliisocianato especialmente preferido es un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad de isocianato promedio de 2,6 a 3,3 grupos de isocianato por molécula y un peso equivalente de isocianato de 130 a 170. Productos de este tipo disponibles comercialmente son PAPI™ 27, Voranate™ M229, Voranate™ 220, Voranate™ 290, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, todos ellos comercializados por Dow Chemical.

También se pueden usar prepolímeros y cuasi-prepolímeros (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato sin reaccionar) terminados por isocianato. Se preparan haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato orgánico con un poliol, tal como los polioles descritos previamente en el texto. Los métodos adecuados para preparar estos prepolímeros son bien conocidos. Preferiblemente, tal prepolímero o cuasi-prepolímero tiene una funcionalidad de isocianato de 2,5 a 3,6 y un peso equivalente de isocianato de 130 a 200.

El poliisocianato se usa en una cantidad suficiente como para proporcionar un índice de isocianato de 80 a 600. El índice de isocianato se calcula dividiendo el número de grupos isocianato reactivos proporcionados por el componente de isocianato por el número de grupos reactivos de isocianato en la composición que forma poliuretano (incluyendo los contenidos en los agentes de soplado reactivos con isocianato, como el agua) y multiplicando por 100. Para calcular el índice de isocianato se considera que el agua tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula. Un índice de isocianato preferido es de 90 a 400 y un índice de isocianato más preferido es de 100 a 150.

El agente de soplado usado en la composición que forma poliuretano incluye al menos un agente de soplado físico que es un hidrocarburo. Entre los agentes de soplado de este tipo se incluyen, por ejemplo, propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobutano, isobuteno y ciclopentano. Generalmente se prefiere incluir además agua en la formulación, además del agente de soplado físico.

El agente o los agentes de soplado se usan preferiblemente en una cantidad tal que la formulación se endurece para formar una espuma con una densidad moldeada de 16 a 160 kg/m³, preferiblemente de 16 a 64 kg/m³ y especialmente de 20 a 48 kg/m³. Para conseguir estas densidades, el agente de soplado hidrocarbonado se usa, convenientemente, en una cantidad que varía de 10 a 40, preferiblemente de 12 a 35 partes en peso por cada 100 partes en peso de poliol(es). El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como gas de expansión. De forma adecuada, 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).

Típicamente, la composición que forma poliuretano incluirá al menos un catalizador para la reacción del polioli o polioles y/o del agua con el poliisocianato. Catalizadores que forman uretanos son los descritos en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.390.645 y en el de la patente WO 02/079340. Entre los catalizadores representativos se incluyen aminas terciarias y compuestos de fosfinas, quelatos de diversos metales, sales metálicas ácidas de ácidos fuertes; bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de diversos metales, sales de ácidos orgánicos con diversos metales, derivados organometálicos de estaño tetravalente, de As, Sb y Bi trivalente y pentavalente y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Generalmente, se prefieren los catalizadores de aminas terciarias. Entre los catalizadores de aminas terciarias están compuestos como dimetilbencilamina (tal como Desmorapid® DB de Rhine Chimie), 1,8-diaza (5,4,0)undecano-7 (como Polycat® SA-1 de Air Products), pentametildietilentriamina (como Polycat® 5 de Air Products), dimetilciclohexilamina (como Polycat® 8 de Air Products), trietildiamina (como Dabco® 33LV de Air Products), dimetiletilamina, n-etil-morfolina, compuestos de tipo N-alquil-dimetilamina, como la N-etil-N,N-dimetilamina y la N-cetil-N,N-dimetilamina, compuestos de tipo N-alquil-morfolina, tales como la N-etil-morfolina y la N-coco-morfolina, y similares. Otros catalizadores de tipo amina terciaria que son útiles son los vendidos por la compañía Air Products con los nombres registrados Dabco® NE1060, Dabco® NE1070, Dabco® NE500, Dabco® TMR-2, Dabco® TMR 30, Polycat® 1058, Polycat® 11, Polycat 15, Polycat® 33, Polycat® 41 y Dabco® MD45, y los vendidos por Huntsman con los nombres registrados ZR 50 y ZR 70. Además, ciertos polioles iniciados por amina se pueden usar aquí como materiales catalizadores, incluyendo los descritos en el documento de la patente WO 01/58976 A. Se pueden usar mezclas de dos o más de los precedentes compuestos.

El catalizador se usa en cantidades catalíticamente suficientes. Para los catalizadores de aminas terciarias preferidos, una cantidad adecuada de los catalizadores es de 1 a 4 partes, especialmente de 1,5 a 3 partes, de catalizador(es) de amina terciaria por cada 100 partes en peso del (de los) polioli(es).

La composición que forma poliuretano contiene, preferiblemente, al menos un tensioactivo, que ayuda a estabilizar las celdas de la composición, a medida que el gas se desarrolla para formar burbujas y expande la espuma. Ejemplos de tensioactivos adecuados son las sales de amina y de metal alcalino de ácidos grasos, tales como oleato de sodio, estearato de sodio, ricinatos de sodio, oleato de dietanolamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, y similares; las sales de metal alcalino y de amina de ácidos sulfónicos, como el ácido dodecilmecenosulfónico y el ácido dinaftilmetanodisulfónico; el ácido ricinoleico; los polímeros y copolímeros de siloxano y oxalqueno y otros organopolisiloxanos; los alquifenoles oxietilados (como Tergitol NP9 y Triton X100, de The Dow Chemical Company); alcoholes grasos oxietilados como Tergitol 15-S-9 de The Dow Chemical Company; aceites de parafina; aceite de ricino; ésteres de ácido ricinoleico; aceite de ricino sulfatado; aceite de cacahuete; parafinas; alcoholes grasos; dimetil polisiloxanos y acrilatos oligoméricos con grupos laterales de polioxilqueno y fluoroalcano. Generalmente, estos tensioactivos se usan en cantidades de 0,01 a 6 partes en peso respecto de 100 partes en peso de polioli.

Generalmente, los tipos preferidos son los tensioactivos de organosiliconas. Hay disponible comercialmente una amplia variedad de tensioactivos de tipo organosilicona, incluyendo los vendidos por la compañía Goldschmidt con el nombre Tegostab® (como los tensioactivos Tegostab® B-8462, B8427, B8433 y B-8404), los vendidos por OSi Specialties con la denominación Niox® (como los tensioactivos Niox® L6900 y L6988) así como diversos productos tensioactivos disponibles comercialmente en la compañía Air Products and Chemicals, como los tensioactivos LK-221E, LK-443E, DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 y DC-5098.

Además de los ingredientes precedentes, la composición que forma poliuretano puede incluir diversos componentes auxiliares, como cargas o rellenos, colorantes, enmascaradores de olores, retardantes de la llama, biocidas, antioxidantes, estabilizantes frente a la radiación UV, agentes antiestáticos, modificadores de la viscosidad y similares.

Entre los ejemplos de retardantes de la llama se incluyen compuestos de fósforo, compuestos que contienen halógenos y melanina.

Entre los ejemplos de cargas y pigmentos se incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, colorantes de tipo azo y diazo, ftalocianinas, dioxazinas, espuma de poliuretano rígida reciclada y negro de carbono.

Ejemplos de estabilizantes frente a la radiación UV son hidroxibenzotriazoles, dibutil tiocarbamato de zinc, 2,6-diterbutilterciario catecol, hidroxibenzofenonas, amidas (estéricamente) impedidas y fosfitos.

Excepto en el caso de las cargas, los aditivos precedentes se usan en cantidades pequeñas, tales como cantidades de 0,01 por ciento a 3 por ciento en peso, cada uno de ellos, respecto del peso de la formulación de poliuretano. Las cargas o rellenos se pueden usar en cantidades tan altas como el 50 % en peso de la formulación de poliuretano.

La composición que forma poliuretano se prepara juntando los diversos componentes en condiciones tales que los polioles y los isocianatos reaccionan, el agente de soplado genera un gas y la composición se expande y se endurece. Todos los componentes (o cualquier sub-combinación de los mismos), excepto el polisocianato, se pueden premezclar en una composición de polioli formulada, si se desea, la cual se mezcla a continuación con el

poliisocianato cuando se tiene que preparar la espuma. Los componentes se pueden precalentar, si se desea, pero habitualmente no es necesario, y los componentes se pueden juntar a una temperatura cercana a la temperatura ambiente (~22°C) para llevar a cabo la reacción. Normalmente no es necesario aplicar calor a la composición para dirigir el endurecimiento, pero se puede hacer también, si se desea.

La invención es particularmente útil en las aplicaciones de “aplicación *in situ*”, en las cuales la composición que forma poliuretano se dispensa en una cavidad y forma la espuma dentro de la cavidad para rellenarla y proporcionar propiedades de aislamiento estructural y/o térmico a un montaje o conjunto. La denominación “aplicación *in situ*” se refiere al hecho de que la espuma se crea en el lugar en el que se necesita, mejor que crearla en una primera etapa y luego montarla en el sitio en una etapa separada de fabricación. Los procesos de aplicación en el sitio se usan comúnmente para fabricar electrodomésticos como refrigeradores, congeladores y enfriadores y productos similares que tienen paredes que contienen espuma aislante térmica. La presencia del polioliol iniciado por amina en la composición que forma poliuretano tiende a proporcionar a la formulación una buena capacidad de flujo y tiempos de desmoldeo cortos, produciendo a la vez espumas de bajo factor k.

Las paredes de electrodomésticos como refrigeradores, congeladores y enfriadores se aíslan de manera más conveniente según la invención montando primero una capa o armazón exterior y un forro interior juntos, de tal forma que se forme una cavidad o hueco entre el armazón y el forro. La cavidad define el espacio a aislar, así como las dimensiones y la forma de la espuma que se produce. Típicamente, el armazón y el forro se unen entre sí de alguna manera, como mediante soldadura o por unión en estado fundido, o mediante el uso de algún adhesivo (o combinando algunos adhesivos) antes de introducir la formulación de espuma. El armazón y el forro se pueden soportar o mantener en las posiciones relativas entre sí correctas utilizando una plantilla posicionadora portapiezas u otro aparato. Se proporcionan una o más entradas a la cavidad, a través de las cuales se puede introducir la formulación de espuma. Habitualmente, se proporcionan una o más salidas para permitir que el aire de la cavidad escape a medida que la cavidad se llena con la formulación de espuma y la formulación de espuma se expande.

Los materiales de construcción del armazón y del forro no son particularmente críticos, siempre y cuando puedan resistir las condiciones de las reacciones de expansión y endurecimiento de las formulaciones de espuma. En la mayoría de los casos, los materiales de construcción se escogerán en relación con las características de rendimiento específicas que se deseen en el producto final. Para el armazón se usan comúnmente materiales metálicos como el acero, en particular en electrodomésticos grandes como congeladores o frigoríficos. Para electrodomésticos más pequeños (como enfriadores) o aquellos en los que es importante un peso bajo, se usan con más frecuencia para fabricar los armazones materiales plásticos como policarbonatos, polipropileno, resinas de polietileno, estireno y acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo, butadieno y estireno o poliestireno de alto impacto. El forro puede ser metálico pero más típicamente es de un plástico como los indicados.

La formulación de espuma se introduce luego dentro de la cavidad. Los diversos componentes de la formulación de espuma se mezclan juntos y se introduce rápidamente la mezcla en la cavidad, en la cual los componentes reaccionan y se expanden. Es común mezclar previamente el polioliol o los polioles con el agua y el agente de soplado (y, con frecuencia, también con el catalizador y/o el tensioactivo) para producir un polioliol formulado. El polioliol formulado se puede almacenar hasta que sea el momento de preparar la espuma, en cuyo instante se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Habitualmente no es necesario calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, ni usualmente es necesario calentar la formulación dentro de la cavidad para impulsar el endurecimiento, aunque si se desea se pueden llevar a cabo una o ambas de estas etapas. En algunos casos, el armazón y el forro pueden actuar como sumidero de calor y eliminar calor de la formulación de espuma que reacciona. Si es necesario, el armazón y/o el forro se pueden calentar algo (como hasta un máximo de 50°C y más típicamente hasta 35-40°C) para disminuir este efecto de sumidero de calor o para dirigir el proceso de endurecimiento.

Se introduce una cantidad suficiente de la formulación de espuma, de tal forma que, una vez que se ha expandido, la espuma resultante llena aquellas zonas de la cavidad en las que se desea que haya espuma. Lo más típico es que se llene con espuma esencialmente toda la cavidad. Generalmente se prefiere “sobrellenar” ligeramente la cavidad, introduciendo más formulación de espuma de la que se necesita mínimamente para llenar la cavidad, aumentando en consecuencia ligeramente la densidad de espuma. El “sobrellenado” proporciona ventajas tales como una mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el período que sigue al desmoldeo. Generalmente la cavidad se sobrellena a razón de un 4 a 20 % de exceso de peso. Preferiblemente, la densidad final de la espuma en la mayoría de las aplicaciones de electrodomésticos está en el intervalo de 28 a 40 kg/m³.

Una vez que la formulación de la espuma se ha expandido y endurecido lo bastante como para ser dimensionalmente estable, el montaje resultante se puede “desmoldear” retirándolo de la plantilla posicionadora portapiezas o de cualquier otro soporte que se use para mantener el armazón y el forro en sus posiciones relativas correctas. En la industria de los frigoríficos son importantes los tiempos de desmoldeo cortos, ya que los tiempos de desmoldeo más cortos permiten fabricar más piezas por unidad de tiempo de un elemento dado del equipo de fabricación.

Los tiempos de desmoldeo se pueden evaluar como sigue: se acondiciona un molde Brett de gran tamaño de 28 litros recubierto con agente de desmoldeo a una temperatura de 45°C. Se inyectan en el molde 896 g ± 4 g de una

formulación de espuma con el fin de obtener una densidad de espuma de 32 kg/m³. Después de un período de 6 minutos, la espuma se retira del molde y se mide el espesor de la espuma. Después de 24 horas más se vuelve a medir el espesor de la espuma. La diferencia entre el espesor después de 24 horas y el espesor inicial es una indicación de la expansión de la espuma post-desmoldeo. Se considera que el tiempo de desmoldeo es suficiente si la expansión tras el desmoldeo no es mayor de 4 mm en este ensayo.

Tal como se ha mencionado, la capacidad de fluir es otra característica importante de la formulación de espuma. Para los objetivos de esta invención, la capacidad de flujo se evalúa utilizando un molde "Brett" rectangular, que tiene por dimensiones 200 cm x 20 cm x 5 cm (~6'6" x 8" x 2"). Se forma la composición que forma poliuretano e inmediatamente se inyecta en el molde Brett, que está orientado de manera vertical (es decir, la dirección en la que mide 200 cm está orientada verticalmente) y se precalienta a 45 ± 5°C. Se deja que la composición se expanda contra su propio peso y que se endurezca dentro del molde. La cantidad de composición que forma poliuretano se escoge de tal modo que la espuma resultante llene justo el molde. Entonces se mide la densidad de la espuma resultante y se compara con la densidad de la espuma que se desarrolla libremente fabricada a partir de la misma formulación (inyectando la formulación en una bolsa de plástico o en una caja de cartón abierta en la que la espuma se pueda expandir libremente en sentidos vertical y horizontal contra la presión atmosférica). Se considera que la proporción de la densidad de espuma en el molde Brett a la densidad de espuma que se desarrolla libremente representa el "índice de flujo" de la formulación. Con esta invención, los valores de índice de flujo están típicamente por debajo de 1,8 y preferiblemente son de 1,2 a 1,5.

De manera ventajosa, la espuma de poliuretano presenta un factor k bajo. El factor k de una espuma puede depender de varias variables, entre las cuales una importante es la densidad. Para muchas aplicaciones, una espuma de poliuretano rígida que tiene una densidad de 28,8 a 40 kg/m³ (1,8 a 2,5 libras/pie cúbico) presenta una buena combinación de propiedades físicas, estabilidad dimensional y coste. La espuma según la invención, que tiene una densidad en ese intervalo, presenta preferiblemente un factor k 10°C no mayor de 22, preferiblemente no mayor de 20 y más preferiblemente no mayor de 19,5 mW/m²·K. La espuma con mayor densidad puede presentar un factor k algo mayor.

Además de las espumas para electrodomésticos y para aislamiento térmico descritas previamente, la invención es útil también para producir espumas amortiguadoras del ruido en vehículos, una o más capas de un tablero laminado, aislamientos para tuberías y otros productos de espuma. La invención es de especial interés cuando se busca un endurecimiento rápido y/o cuando se quiere que la espuma tenga buenas propiedades de aislamiento térmico.

Si se desea, el procedimiento de la invención se puede practicar junto con los métodos de inyección asistida por vacío (VAI por sus siglas en inglés) descritos, por ejemplo, en el documento de la patente WO 07/058793, en los cuales la mezcla de reacción se inyecta en una cavidad de molde cerrada que está a presión reducida. En el procedimiento VAI, la presión del molde se reduce hasta un valor de 300 a 950 mbar, preferiblemente de 400 a 900 mbar e incluso más preferiblemente de 500 a 850 mbar, antes o inmediatamente después de cargar en el molde la composición que forma espuma. Además, el factor de empaquetamiento (la proporción entre la densidad de la espuma moldeada y su densidad de desarrollo libre) debería ser de 1,03 a 1,9.

Con frecuencia, una densidad mayor de la formulación es beneficiosa en el procedimiento VAI, ya que la viscosidad más alta ayuda a evitar que se rompan y colapsen las celdillas de la espuma hasta que la formulación de la espuma se haya endurecido. Por lo tanto, se prefiere un polioli iniciado por ortociclohexanodiamina según la invención que tiene una viscosidad de al menos 10.000 cps a 50°C: Más preferiblemente, el polioli iniciado por ortociclohexanodiamina tiene una viscosidad de al menos 25.000 o al menos 40.000 cps a 50°C. La viscosidad del polioli iniciado por ortociclohexanodiamina puede ser tan alta como 100.000 cps a 50°C. Debido a sus viscosidades más altas, el polioli iniciado por ortociclohexanodiamina especialmente preferido para su uso en los procesos VAI se inicia con esencialmente todo el en forma de isómeros trans (es decir, los isómeros trans constituyen 90 % o más, preferiblemente 95 % o más y más preferiblemente 98 % o más, en peso, de todos los compuestos de ortociclohexanodiamina). El polioli más preferido para los procesos VAI es uno iniciado con al menos 90 %, más preferiblemente al menos 95 % e incluso más preferiblemente al menos 98 % de trans-1,2-ciclohexanodiamina, y de 0 a 10 %, preferiblemente de 0 a 5 % y más preferiblemente de 0 a 2 % de cis-ciclohexanodiamina.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes que se indican lo son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1 de preparación

Se añade una mezcla de los diastereoisómeros cis y trans de 1,2-diaminociclohexano (~30 % de isómero cis, Dytek® DCH-99, de Invista Textiles, Redcar, Inglaterra) (50 kg, 438 moles) a un reactor purgado con nitrógeno y se calienta hasta 125°C. El reactor se presuriza con óxido de propileno y se mantiene la presión hasta que se alimentan al mismo un total de 96,5 kg (1662 moles) de óxido de propileno. A continuación, se deja que la reacción continúe su proceso durante 2 horas a 125°C, período tras el cual se añaden 0,545 kg de una disolución de hidróxido de potasio en agua al 45 %. El agua se elimina mediante vacío a 115°C y se calienta de nuevo el reactor hasta 125°C. Se alimenta más óxido de propileno al reactor hasta que se haya añadido una cantidad adicional de óxido de propileno de 55,9 kg (963 mol). De nuevo, se deja proceder la reacción durante 4 horas, y una vez pasado este tiempo se

añade una disolución de ácido acético en agua al 70 %. El polioli resultante tiene un índice de hidroxilo de 485 mg KOH/g (que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 116, o la adición de aproximadamente 1,5 moles de óxido de propileno por equivalente de hidrógenos de amina en el iniciador) y una funcionalidad de hidroxilo cercana a 4,0. El polioli tiene una viscosidad de 10.140 MPa a 50°C.

5 Ejemplo 2 de preparación

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto por el hecho de que se añade más óxido de propileno durante la segunda etapa de adición, hasta que se hayan alimentado al reactor aproximadamente un total de 2,0 moles de óxido de propileno por equivalente de hidrógenos de amina en el iniciador. El producto tiene un índice de hidroxilo de 392, lo cual corresponde a un peso equivalente de aproximadamente 143. El producto tiene una funcionalidad de hidroxilo de cerca de 4,0.

Ejemplo 3 de preparación

Se añade una mezcla de los diastereoisómeros cis y trans de 1,2-diaminociclohexano (~30 % de isómero cis, Dytek® DCH-99, de Invista Textiles, Redcar, Inglaterra) (65 kg, 569 moles) a un reactor purgado con nitrógeno y se calienta hasta 125°C. Se presuriza el reactor con una mezcla equimolar de óxido de propileno y óxido de etileno y se mantiene la presión hasta que se hayan alimentado al reactor un total de 62,7 kg (1081 moles) de óxido de propileno y 47,6 kg (1081 moles) de óxido de etileno. La mezcla de reacción se deja luego reaccionar durante 2 horas a 125°C, período tras el cual se añaden 0,78 kg de una disolución de hidróxido de potasio en agua al 45 %. El agua se elimina mediante vacío a 115°C y se calienta de nuevo el reactor hasta 125°C. Se alimenta más mezcla equimolar de óxido de propileno y óxido de etileno al reactor, hasta haber añadido una cantidad adicional de 73,8 kg (1071 moles) de óxido de propileno y 55,9 kg (1071 moles) de óxido de etileno. De nuevo, se deja proceder la reacción durante 4 horas, y una vez pasado este tiempo se añade una disolución de ácido acético en agua al 70 %. El polioli resultante tiene un índice de hidroxilo de 502 mg KOH/g (que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de ~112) y una funcionalidad de hidroxilo cercana a 4,0. El polioli tiene una viscosidad de 1591 MPa a 50°C.

Ejemplo 4 de preparación

Se añade una mezcla de los diastereoisómeros cis y trans de 1,2-diaminociclohexano (~30 % de isómero cis, Dytek® DCH-99, de Invista Textiles, Redcar, Inglaterra) (243 moles) a un reactor purgado con nitrógeno y se calienta hasta 125°C. Se presuriza el reactor con una mezcla equimolar de óxido de propileno y óxido de etileno y se mantiene la presión hasta que se hayan alimentado al reactor un total de 515 moles de óxido de propileno y 515 moles de óxido de etileno. A continuación, se deja que la reacción continúe su proceso durante 2 horas a 125°C, período tras el cual se añaden 0,545 kg de una disolución de hidróxido de potasio en agua al 45 %. El agua se elimina mediante vacío a 115°C y se calienta de nuevo el reactor hasta 125°C. Se alimenta más mezcla equimolar de óxido de propileno y óxido de etileno al reactor, hasta haber añadido una cantidad adicional de 708 moles de óxido de propileno y 708 moles de óxido de etileno. De nuevo, se deja proceder la reacción durante 4 horas, y una vez pasado este tiempo se añade una disolución de ácido acético en agua al 70 %. El polioli resultante tiene un índice de hidroxilo de 406 mg KOH/g (que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 156, o la adición de aproximadamente 2,5 moles de óxido de propileno por equivalente de hidrógenos de amina en el iniciador) y una funcionalidad de hidroxilo cercana a 4,0. El polioli tiene una viscosidad de 312 MPa a 50°C.

Ejemplo 5 de preparación

Se añade una mezcla de los diastereoisómeros cis y trans de 1,2-diaminociclohexano (~30 % de isómero cis, Dytek® DCH-99, de Invista Textiles, Redcar, Inglaterra) (50 kg, 438 moles) a un reactor purgado con nitrógeno y se calienta hasta 125°C. Se presuriza el reactor con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción molar 3:1 y se mantiene la presión hasta que se hayan alimentado al reactor un total de 72,4 kg (1248 moles) de óxido de propileno y 18,3 kg (416 moles) de óxido de etileno. A continuación, se deja que la reacción continúe su proceso durante 2 horas a 125°C, período tras el cual se añaden 0,545 kg de una disolución de hidróxido de potasio en agua al 45 %. El agua se elimina mediante vacío a 115°C y se calienta de nuevo el reactor hasta 125°C. Se alimenta más mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno al reactor hasta haber añadido una cantidad adicional de 74,9 kg (1291 moles) de óxido de propileno y 19,0 kg (430 moles) de óxido de etileno. De nuevo, se deja proceder la reacción durante 4 horas, y una vez pasado este tiempo se añade una disolución de ácido acético en agua al 70 %. El polioli resultante tiene un índice de hidroxilo de 409 mg KOH/g (que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 137, o la adición de aproximadamente 2,0 moles de óxido de propileno por equivalente de hidrógenos de amina en el iniciador) y una funcionalidad de hidroxilo cercana a 4,0. El polioli tiene una viscosidad de 1084 MPa a 50°C.

Ejemplo 6 (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

Se produce espuma de poliuretano rígida a partir de los componentes descritos en la tabla 1. El procesado de la espuma se realiza utilizando una máquina de alta presión Cannon HE-60. La formulación de la espuma se inyecta en una bolsa (para medir su densidad en desarrollo libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes de la mezcla antes de mezclarlos son de aproximadamente 21°C.

Tabla 1

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado por sorbitol ¹	50,0
Poliol del ejemplo 1	50,0
Agua	1,92
Catalizadores de amina	2,0
Tensioactivo	2,5
HFC-245fa	33,2
MDI polimérico ² (índice)	134,3 (índice 110)

¹ Un poli(óxido de propileno) funcional 6,0 que tiene un número de hidroxilo de 482, disponible comercialmente como poliol Voranol® RN 482 suministrado por Dow Chemical. ² MDI polimérico PAPI® 27 disponible en Dow Chemical.

- 5 La composición tiene un tiempo de gelificación de 39 segundos y un tiempo de no pegajosidad de 42 segundos. La densidad de desarrollo libre es 21,3 kg/m³ y la densidad mínima de relleno es 28,3 kg/m³. El índice de flujo es, por lo tanto, 1,33.

La espuma se prepara en un molde Brett con una densidad de 35,4 kg/m³ (aproximadamente 2,2 libras/pie cúbico, 14 % de sobreempaquetamiento). La espuma tiene una resistencia a la compresión mínima de ~120 kPa (17,6 psi) y una resistencia a la compresión máxima de ~145 kPa (21,15 psi).

- 10 El factor K se mide en muestras de 20 cm x 2,5 cm x 2,5 cm (8 pulgadas x 1 pulgada x 1 pulgada) de la espuma con un sobreempaquetamiento de 14 %, utilizando 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; se encontró que dicho factor era 19,3 – 19,5 mW/m·K (0,134 – 0,135 btu·pulgada/pie²·hora·°F).

Ejemplo 7

- 15 Se produjo espuma de poliuretano rígida a partir de los componentes descritos en la tabla 2. El procesado de la espuma se realiza utilizando mediante una máquina de alta presión Hi-Tech CS-50 funcionando con un caudal de salida de 175-225 g/s. La formulación de espuma se inyecta en una bolsa (para medir su densidad en desarrollo libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes de la mezcla antes de mezclarlos son de aproximadamente 21°C.

- 20 Tabla 2

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado por sorbitol ¹	57,0
Poliol del ejemplo 1	15,6
Poliol iniciado por etilendiamina ²	11,0
Poli(óxido de propileno)diol ³	10,0
Agua	2,4
Tensioactivo	2,0
Catalizadores de amina	2,0
Ciclopentano	14,0
MDI polimérico ⁴ (índice)	155 (índice 115)

¹ Véase tabla 1, nota 1. ²Un poli(óxido de propileno) iniciado por EDA que tiene un número de hidroxilo de 500. ³Un diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 400. ⁴ MDI polimérico Voranate® M229 disponible en Dow Chemical.

La composición tiene un tiempo de formación de crema de 3 segundos, un tiempo de gelificación de 30 segundos y un tiempo de no pegajosidad de 39 segundos. La densidad de desarrollo libre es 23,35 kg/m³ y la densidad mínima de relleno es 32,56 kg/m³. El índice de flujo es, por lo tanto, 1,457.

- 5 La espuma se prepara en un molde Brett con una densidad de 36,4 kg/m³ (~2,3 libras/pie cúbico, 15 % de sobreempaquetamiento). La espuma tiene una resistencia a la compresión media de 147 kPa.

El factor K se mide en muestras de 20 x 2,5 x 2,5 cm (8" x 1" x 1") de la espuma con un sobreempaquetamiento de 15 %, utilizando 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; se encontró que dicho factor era 18,9 mW/m·K.

Ejemplo 8 (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

- 10 Se produce espuma de poliuretano rígida a partir de los componentes descritos en la tabla 3. El procesado de la espuma se realiza utilizando una máquina de alta presión Cannon HE-60. La formulación de la espuma se inyecta en una bolsa (para medir su densidad en desarrollo libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes de la mezcla antes de mezclarlos son de aproximadamente 21°C.

Tabla 3

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado por sorbitol ¹	50,0
Poliol del ejemplo 2	50,0
Agua	1,92
Catalizadores de amina	2,0
Tensioactivo	2,5
HFC-245fa	33,2
MDI polimérico ² (índice)	130,56 (índice 110)

- 15 ¹⁻² Véanse las notas 1 y 2 de la tabla 1.

La composición tiene un tiempo de gelificación de 43 segundos y un tiempo de no pegajosidad de 46 segundos. La densidad de desarrollo libre es 21,0 kg/m³ y la densidad mínima de relleno es 29,1 kg/m³. El índice de flujo es, por lo tanto, aproximadamente 1,39.

- 20 La espuma se prepara en un molde Brett con una densidad de 33,1 kg/m³ (aproximadamente 2,1 libras/pie cúbico, 13,5 % de sobreempaquetamiento). La espuma tiene una resistencia a la compresión mínima de aproximadamente 115 kPa (16,6 psi) y una resistencia a la compresión máxima de aproximadamente 129 kPa (18,7 psi).

- 25 El factor K se mide en muestras de 20 cm x 2,5 cm x 2,5 cm (8 pulgadas x 1 pulgada x 1 pulgada) de la espuma con un sobreempaquetamiento de 13,5 %, utilizando 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; se encontró que dicho factor era 19,8 – 19,8 mW/m·K (0,137 – 0,138 btu·pulgada/pie²·hora·°F).

Ejemplo 9 (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

- 30 Se produce espuma de poliuretano rígida a partir de los componentes descritos en la tabla 4. El procesado de la espuma se realiza utilizando una máquina de alta presión Cannon HE-60. La formulación de la espuma se inyecta en una bolsa (para medir su densidad en desarrollo libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes de la mezcla antes de mezclarlos son de aproximadamente 21°C.

Tabla 4

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado por sorbitol ¹	50,0
Poliol del ejemplo 3	50,0
Agua	1,92
Catalizadores de amina	2,0

Tensioactivo	2,5
HFC-245fa	33,2
MDI polimérico ² (índice)	130,56 (índice 110)

¹⁻² Véanse las notas 1 y 2 de la tabla 1.

La composición tiene un tiempo de gelificación de 24 segundos y un tiempo de no pegajosidad de 27 segundos. La densidad de desarrollo libre es 20,0 kg/m³ y la densidad mínima de relleno es 30,6 kg/m³. El índice de flujo es, por lo tanto, aproximadamente 1,53.

- 5 La espuma se prepara en un molde Brett con una densidad de 34,4 kg/m³ (aproximadamente 2,15 libras/pie cúbico, 12,5 % de sobreempaquetamiento). La espuma tiene una resistencia a la compresión mínima de 114 kPa (16,5 psi) y una resistencia a la compresión máxima de ~ 131 kPa (19,0 psi).

- 10 El factor K se mide en muestras de 20 cm x 2,5 cm x 2,5 cm (8 pulgadas x 1 pulgada x 1 pulgada) de la espuma con un sobreempaquetamiento de 12,5 %, utilizando 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; se encontró que dicho factor era 19,0–19,3 mW/m·K (0,132 – 0,134 btu·pulgada/pie²·hora·°F).

Ejemplo 10 (no está dentro del alcance de las reivindicaciones)

- 15 Se produce espuma de poliuretano rígida a partir de los componentes descritos en la tabla 5. El procesado de la espuma se realiza utilizando una máquina de alta presión Cannon HE-60. La formulación de la espuma se inyecta en una bolsa (para medir su densidad en desarrollo libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes de la mezcla antes de mezclarlos son de aproximadamente 21°C.

Tabla 5

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado por sorbitol ¹	50,0
Poliol del ejemplo 4	50,0
Agua	1,92
Catalizadores de amina	2,0
Tensioactivo	2,5
HFC-245fa	33,2
MDI polimérico ² (índice)	130,56 (índice 110)

¹⁻² Véanse las notas 1 y 2 de la tabla 1.

- 20 La composición tiene un tiempo de gelificación de 36 segundos y un tiempo de no pegajosidad de 43 segundos. La densidad de desarrollo libre es 20,5 kg/m³ y la densidad mínima de relleno es 29,0 kg/m³. El índice de flujo es, por lo tanto, aproximadamente 1,41.

La espuma se prepara en un molde Brett con una densidad de 32,8 kg/m³ (aproximadamente 2,05 libras/pie cúbico, 12,7 % de sobreempaquetamiento). La espuma tiene una resistencia a la compresión mínima de 109 kPa (15,8 psi) y una resistencia a la compresión máxima de 121 kPa (17,6 psi).

- 25 El factor K se mide en muestras de 20 cm x 2,5 cm x 2,5 cm (8 pulgadas x 1 pulgada x 1 pulgada) de la espuma con un sobreempaquetamiento de 12,7 %, utilizando 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; se encontró que dicho factor era 20,0 – 20,3 mW/m·°K (0,139 – 0,141 btu·pulgada/pie²·h·°F).

Ejemplo 11 (no dentro del alcance de las reivindicaciones)

- 30 Se produce espuma de poliuretano rígida a partir de los componentes descritos en la tabla 6 El procesado de la espuma se realiza utilizando una máquina de alta presión Cannon HE-60. La formulación de la espuma se inyecta en una bolsa (para medir su densidad en desarrollo libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes de la mezcla antes de mezclarlos son de aproximadamente 21°C.

Tabla 6

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado por sorbitol ¹	50,0
Poliol del ejemplo 5	50,0
Agua	1,92
Catalizadores de amina	2,0
Tensioactivo	2,5
HFC-245fa	33,2
MDI polimérico ² (índice)	130,56 (índice 110)

¹⁻² Véanse las notas 1 y 2 de la tabla 1.

5 La composición tiene un tiempo de gelificación de 38 segundos y un tiempo de no pegajosidad de 42 segundos. La densidad de desarrollo libre es 20,6 kg/m³ y la densidad mínima de relleno es aproximadamente 28,2 kg/m³. El índice de flujo es, por lo tanto, aproximadamente 1,36.

La espuma se prepara en un molde Brett con una densidad de 31,5 kg/m³ (aproximadamente 1,97 libras/pie cúbico, 12,2 % de sobreempaquetamiento). La espuma tiene una resistencia a la compresión mínima de aproximadamente 97 kPa (14,1 psi) y una resistencia a la compresión máxima de ~112 kPa (16,3 psi).

10 El factor K se mide en muestras de 20 x 2,5 x 2,5 cm (8" x 1" x 1") de la espuma con un sobreempaquetamiento de 12,2 %, utilizando 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; se encontró que dicho factor era 20,2 – 20,5 mW/m²·°K (0,140 – 0,142 btu·pulga·ada/pie²·hora·°F).

Ejemplo 12 de preparación

15 Se añade un 1,2-diaminociclohexano que contiene 99 % del isómero trans (4000 g, 35 moles) a un reactor purgado con nitrógeno y se calienta hasta 125°C. Se presuriza el reactor con óxido de propileno y se mantiene la presión hasta que se haya alimentado al reactor un total de 6105 g (105 moles) de óxido de propileno. A continuación, se deja que la reacción continúe su proceso durante 2 horas a 125°C, período tras el cual se añaden 82 kg de una disolución de hidróxido de potasio en agua al 45 %. El agua se elimina mediante vacío a 115°C y se calienta de nuevo el reactor hasta 125°C. Se alimenta más óxido de propileno al reactor hasta haber añadido una cantidad

20 adicional de 5065 g (87 moles) de óxido de propileno. De nuevo, se deja proceder la reacción durante 4 horas, y una vez pasado este tiempo se añade una disolución de ácido acético en agua al 70 %. El polirol resultante tiene un índice de hidroxilo de 502 mg KOH/g (que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 112, o la adición de aproximadamente 1,5 moles de óxido de propileno por equivalente de hidrógenos de amina en el iniciador) y una funcionalidad de hidroxilo cercana a 4,0. El polirol tiene una viscosidad de 37.600 MPa·s a 50°C.

25 Ejemplo 13

30 Se produjo espuma de poliuretano rígida a partir de los componentes descritos en la tabla 7. El procesado de la espuma se realiza utilizando una máquina de alta presión Hi-Tech CS-50 funcionando con un caudal de salida de 175 – 225 g/s. La formulación de espuma se inyecta en una bolsa (para medir su densidad en desarrollo libre) y en un molde Brett vertical que se precalienta a 45°C. Las temperaturas de los componentes de la mezcla antes de mezclarlos son de aproximadamente 21°C.

Tabla 7

Componente	Partes en peso
Poliol iniciado por sorbitol ¹	57,0
Poliol del ejemplo 12	15,6
Poliol iniciado por etilendiamina ²	11,0
Poli(óxido de propileno)diol ³	10,0
Agua	2,4

Tensioactivo	2,0
Catalizadores de amina	2,0
Ciclopentano	14,0
MDI polimérico ⁴ (índice)	155 (índice 115)

¹ Véase tabla 1, nota 1. ²Un poli(óxido de propileno) iniciado por EDA que tiene un número de hidroxilo de 500. ³Un diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 400. ⁴ MDI polimérico Voranate® M229 disponible en Dow Chemical.

5 La composición tiene un tiempo de formación de crema de 3 segundos, un tiempo de gelificación de 30 segundos y un tiempo de no pegajosidad de 49 segundos. La densidad de desarrollo libre es 22,89 kg/m³ y la densidad mínima de relleno es 32,70 kg/m³. El índice de flujo es, por lo tanto, 1,432.

La espuma se prepara en un molde Brett con una densidad de 36,5 kg/m³ (aproximadamente 2,3 libras/pie cúbico, 15 % de sobreempaquetamiento). La espuma tiene una resistencia a la compresión media de 145 kPa.

10 El factor K se mide en muestras de 20 x 2,5 x 2,5 cm (8" x 1" x 1") de la espuma con un sobreempaquetamiento de 15 %, utilizando 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; se encontró que dicho factor era 19,1 mW/m²·°K.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano rígida que comprende:

a) formar una mezcla de reacción que contiene al menos

1) una mezcla de un poliol iniciado por amina con al menos otro poliol, siempre y cuando tal mezcla contenga de 5 a 75 % en peso del poliol iniciado por amina;

2) al menos un agente de soplado hidrocarbonado; y

3) al menos un poliisocianato; y

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

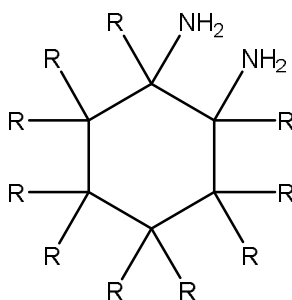
en la cual,

el poliol iniciado por amina tiene una funcionalidad hidroxilo de 3,7 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 175 y es un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄ con al menos un compuesto iniciador de tipo ortociclohexanodiamina; y

la mezcla de polioles tiene un promedio de 3,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo promedio de 90 a 175.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción incluye agua.

3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto de tipo ortociclohexanodiamina está representado por la estructura:



en la cual cada R, de manera independiente, es un hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

4. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que el compuesto de tipo ortociclohexanodiamina contiene de 90 a 100 % de un isómero trans-ortociclohexanodiamina y de 0 a 10 % de un isómero cis-ortociclohexanodiamina, respecto del peso de los compuestos de tipo ortociclohexanodiamina.

5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el compuesto de tipo ortociclohexanodiamina contiene de 98 a 100 % de trans-1,2-ciclohexanodiamina y de 0 a 2 % de cis-1,2-ciclohexanodiamina, respecto del peso combinado de los compuestos de tipo ortociclohexanodiamina.

6. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el poliol iniciado por amina es un producto de reacción de cis o trans 1,2-diamonociclohexano, o de una mezcla de ambos, con un óxido de alquileo de 2 a 4 átomos de carbono.

7. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la etapa (b) se lleva a cabo en un molde cerrado y la presión del molde se reduce a un valor de 300 a 950 mbar antes de o inmediatamente después de introducir la mezcla de reacción en el molde.