

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 342**

51 Int. Cl.:

C08J 9/14 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 63/42 (2006.01)
C08G 63/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2014 PCT/US2014/056699**
87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15047919**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2014 E 14825479 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3052559**

54 Título: **Mezclas de poliéster polioli y polioli y producción de espuma rígida de poliuretano**

30 Prioridad:

30.09.2013 IT MI20131603

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JIMENEZ, JORGE;
LISTA, GUISEPPE y
MICHELETTI, DAVIDE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 342 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

Mezclas de poliéster polioliol y polioliol y producción de espuma rígida de poliuretano

Esta invención se refiere a mezclas de polioliol que son útiles para producir espumas rígidas de poliuretano, así como a espumas rígidas producidas a partir de esos polioles.

5 Las espumas rígidas de poliuretano se han utilizado ampliamente durante varias décadas como espuma aislante en electrodomésticos y otras aplicaciones, así como en una variedad de otros usos. Estas espumas se preparan en una reacción de un poliisocianato y uno o más compuestos de polioliol, poliamina o aminoalcohol. La reacción se lleva a cabo en presencia de un agente de soplado que genera un gas a medida que avanza la reacción. El gas expande la mezcla de reacción e imparte una estructura celular.

10 El agente de soplado es típicamente una mezcla de agua (que reacciona con grupos isocianato para generar dióxido de carbono) y un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, tal como el ciclopentano. En muchos procedimientos de formación de espuma, el agente de soplado se mezcla con los materiales reactivos con isocianato antes de la etapa de producción de espuma para formar un componente de "polioliol" formulado. El componente de polioliol formulado se almacena durante períodos que pueden durar varios meses, antes de combinarse con un poliisocianato y usarse para producir la espuma rígida.

15 El problema es que el agente de soplado hidrocarbonadoes poco soluble en los polioles. Debido a la escasa solubilidad, una mezcla de agente de soplado hidrocarbonadoy polioles tiende a separarse en fases con el tiempo. Esto lleva a problemas muy significativos en el procedimiento de formación de espuma.

20 La dificultad para resolver este problema radica en la necesidad de obtener la compatibilidad necesaria sin interferir indebidamente en las propiedades de la espuma o en el procedimiento de formación de espuma. Las propiedades de espuma más importantes, obviamente, son la baja densidad de la espuma (para minimizar los costes de la materia prima) y la baja conductividad térmica de la espuma. Éstas no deberían verse comprometidas para obtener una mejor compatibilidad del agente de soplado. Las propiedades físicas también son importantes, ya que la espuma debe retener suficiente resistencia mecánica para soportar las demandas de su aplicación particular.

25 En el lado del procesamiento, los atributos más importantes son las velocidades de curado y una característica a menudo denominada "fluidez". Las velocidades de curado se refieren a la cantidad de tiempo necesaria antes de que la espuma se pueda "desmoldar". En la fabricación de electrodomésticos, un aparato mecánico (a menudo llamado "plantilla") mantiene generalmente la cubierta exterior y el revestimiento interior en posición a medida que la formulación de espuma se introduce en la cavidad y se cura. El "desmoldeo" en la fabricación de electrodomésticos se refiere al momento en que la parte del electrodoméstico rellena de espuma se puede liberar de la "plantilla" o aparato similar, de modo que el equipo esté disponible para producir la siguiente parte posterior. Los tiempos de desmoldeo afectan directamente las velocidades de utilización de los equipos, lo que afecta directamente a los costes de producción. Por lo tanto, un cambio de formulación que conduzca a una mejor compatibilización del agente de soplado hidrocarbonado no debería hacerlo a costa de mayores tiempos de desmoldeo.

35 "Fluidez" (o "índice de fluidez") se refiere a la capacidad de una formulación de espuma en reacción de llenar un volumen delimitado. Una formulación de espuma se expandirá hasta una cierta densidad (conocida como 'densidad de elevación libre') si se permite expandirse con mínimas restricciones. Cuando la formulación debe llenar una cámara de refrigerador o congelador, su expansión está algo limitada de varias maneras. La espuma debe expandirse principalmente en dirección vertical (en lugar de horizontal) dentro de una cavidad estrecha. Como resultado, la formulación debe expandirse contra una cantidad significativa de su propio peso. La formulación de espuma también debe fluir alrededor de las esquinas y en todas las partes de las cavidades de la pared. Además, la cavidad a menudo tiene una ventilación limitada o nula, por lo que la atmósfera en la cavidad puede ejercer presión adicional sobre la espuma en expansión. Debido a estas limitaciones, se necesita una mayor cantidad de la formulación de espuma para llenar la cavidad de lo que se predeciría solo a partir de la densidad de elevación libre. La cantidad de formulación de espuma necesaria para llenar mínimamente la cavidad se puede expresar como una densidad de llenado mínima (el peso de la formulación dividido por el volumen de la cavidad). La relación entre la densidad mínima de llenado y la densidad de elevación libre es el índice de fluidez. El índice de fluidez es idealmente de 1,0, pero está en el orden de 1,2 a 1,8 en formulaciones comercialmente prácticas. Se prefiere un menor índice de fluidez, siendo todas las demás cosas iguales, porque los costes de la materia prima son más bajos cuando se necesita un menor peso de espuma.

50 Este problema de compatibilización del agente de soplado es de larga data. Véanse, por ejemplo, los documentos de patente de EE.UU. 5.451.616, 5.922.779, 6.245.826, 6.258.866, 6.268.402, 6.294.107, 6.322.722, 6.420.443, 6.472.446, 6.461.536, 6.710.095, la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2009-0312447 y el documento de patente JP 2002-038269. Como demostrará una revisión de estas referencias, no se ha resuelto adecuadamente el problema de la compatibilidad del agente de soplado hidrocarbonado. Aunque hay enfoques mecánicos para tratar el problema, la preferencia en la industria es encontrar una solución química. Por consiguiente, las referencias anteriores se centran en el uso de agentes compatibilizantes para solubilizar el agente de soplado hidrocarbonado en los polioles. Los dos tipos principales de estos son varios tipos de tensioactivos, y polioles modificados que tienen una mayor compatibilidad con el agente de soplado hidrocarbonado.

Los tensioactivos a menudo son caros y se necesitan en grandes cantidades para ser eficaces. Cabe señalar a este respecto que las formulaciones de espuma ya requieren un tensioactivo para estabilizar la mezcla de reacción a medida que se expande y hace espuma. Ese tensioactivo estabilizante de espuma típicamente no es eficaz para estabilizar el agente de soplado, por lo que se utiliza el tensioactivo compatibilizante además de este tensioactivo estabilizante de espuma. La presencia de grandes cantidades de tensioactivo compatibilizante puede tener un efecto adverso sobre las propiedades de la espuma, en particular sobre los tiempos de desmoldeo.

Los polioles modificados contienen típicamente uno o más grupos alquilo de cadena larga, que prestan cierta hidrofobicidad y, por lo tanto, aumentan la compatibilidad con el agente de soplado hidrocarbonado. Un poliol modificado de este tipo, que se utiliza comúnmente, está disponible en el comercio como Stepan PS2352. Se cree que este poliol se produce de acuerdo con los métodos descritos en el documento de patente US 5.922.779, formando un poliéster a partir de un material basado en ácido ftálico y un poliol de bajo peso molecular y transesterificando el poliéster con un aceite vegetal. Como se muestra en el documento de patente US 5.922.779 y en el documento de patente US 2009-0312447, todavía se necesitan grandes cantidades de un tensioactivo compatibilizante (además del tensioactivo estabilizante de espuma habitual), a pesar del uso del poliol modificado.

El documento de patente WO2013/053555 describe polioles de poliéster-poliéter adecuados para mezclar con otros polioles para producir poliuretanos. Los polioles poliéster-poliéter se forman usando un poliol poliéter que contiene al menos 70 por ciento en peso de polioxipileno.

Lo que se necesita es una forma eficaz de compatibilizar un agente de soplado hidrocarbonado en un poliol o en una mezcla de poliol adecuada para producir una espuma rígida de poliuretano, que no tenga un impacto adverso significativo sobre la densidad de la espuma, la conductividad térmica de la espuma o el procesamiento. El método de compatibilización requiere preferiblemente, como máximo, pequeñas cantidades de un tensioactivo adicional u otro compatibilizador auxiliar.

Esta invención es en un primer aspecto una mezcla de poliol, que comprende

a) al menos 40 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de polioles, de un poliol poliéter que tiene una funcionalidad hidroxilo mayor de cuatro y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250;

b) al menos 10 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de poliol, de al menos un poliol poliéter que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2 a 4 y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 700; y

c) 8 a 30 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de poliol, de un poliol poliéster formado por policondensación de

(i) al menos un ácido dicarboxílico aromático, anhídrido dicarboxílico aromático o diéster de ácido dicarboxílico aromático;

(ii) un poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula, o una mezcla de dos o más de dichos polioles; y

(iii) un compuesto epoxídico que tiene al menos un grupo oxirano alifático y al menos un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal que tiene al menos seis átomos de carbono; hasta que se consuman esencialmente los grupos ácido carboxílico, anhídrido o éster y los grupos oxirano alifático, para producir un poliol poliéster que tenga una funcionalidad hidroxilo promedio de al menos 2 grupos hidroxilo por molécula, un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 2.000 y al menos un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal que tenga al menos seis átomos de carbono correspondientes al grupo alquilo o alqueno de cadena lineal del compuesto epoxídico.

La invención también es una composición de poliol formulada que comprende del 75 al 90 % en peso de la mezcla de poliol y del 10 al 25 % en peso de un agente de soplado hidrocarbonado, estando los porcentajes en peso basados en el peso combinado de los polioles en la composición de poliol formulada y el agente de soplado hidrocarbonado.

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

A) mezclar al menos un compuesto de poliisocianato con el poliol anteriormente formulado a un índice de isocianato de 80 a 1.000 para formar una mezcla reactiva y

B) curar la mezcla reactiva para formar una espuma rígida de poliuretano.

El poliol poliéster utilizado en la invención es un producto de reacción de:

(i) al menos un ácido dicarboxílico aromático, anhídrido dicarboxílico aromático o diéster de ácido dicarboxílico aromático;

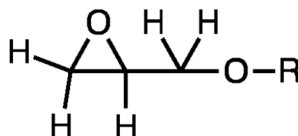
(ii) al menos un poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo; y

(iii) un compuesto epoxídico que tiene al menos un grupo oxirano alifático y al menos un grupo alquilo o alqueniilo de cadena lineal que tiene al menos seis átomos de carbono.

5 El ácido dicarboxílico aromático, anhídrido o diéster del mismo es un compuesto en el que el carbono carbonílico de cada grupo ácido, anhídrido o éster está unido directamente al átomo de carbono de un anillo aromático. Preferiblemente, ambos carbonilos están unidos al mismo anillo. Ácido ftálico, anhídrido ftálico, dialquil ésteres de ácido ftálico (tales como los metil o etil diésteres), ácido isoftálico, anhídrido isoftálico, dialquil ésteres de ácido isoftálico (tales como los metil o etil ésteres), ácido tereftálico, anhídrido tereftálico, dialquil ésteres de ácido tereftálico (tales como los metil o etil diésteres), ácido trimelítico, anhídrido trimelítico o derivados de cualquiera de los anteriores en los que uno o más carbonos en el anillo aromático están sustituidos con, por ejemplo, grupos alquilo, halógeno o éter.

10 El poliol utilizado para preparar el poliol poliéster de la invención puede ser, por ejemplo, un diol tal como etilenglicol, 1,2-propano-diol, 1,3-propano-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, 2,2-dimetil-1,3-propano diol, eritritol, pentaeritritol y similares, así como alcoxilatos de cualquiera de los anteriores. El poliol puede tener un peso equivalente de hasta 500 o más, preferiblemente de hasta 175, o más preferiblemente de hasta 100 y aún más preferiblemente de hasta 75. El poliol tiene preferiblemente de 2 a 4, especialmente 2 o 3, grupos hidroxilo por molécula. Se puede usar una mezcla de dos o más de dichos polioles. En el caso de una mezcla, la mezcla tiene preferiblemente un peso medio equivalente de hasta 175, preferiblemente de hasta 100, especialmente de hasta 75, y una funcionalidad media de hidroxilo de 2 a 4, especialmente de 2 a 3, grupos hidroxilo por molécula.

20 El compuesto epoxídico puede ser, por ejemplo, un glicidil éter de un alcohol que tiene al menos seis, preferiblemente al menos ocho átomos de carbono. Estos glicidil éteres son preferiblemente compuestos monoepóxido. Estos glicidil éteres se pueden representar mediante la estructura:



25 en la que R es un grupo alquilo o alqueniilo que tiene al menos seis, preferiblemente al menos 8 átomos de carbono. R puede tener hasta 30 átomos de carbono, y más preferiblemente hasta 24 átomos de carbono. En realizaciones especialmente preferidas, el grupo R contiene de 10 a 18 átomos de carbono, especialmente de 12 a 14 átomos de carbono.

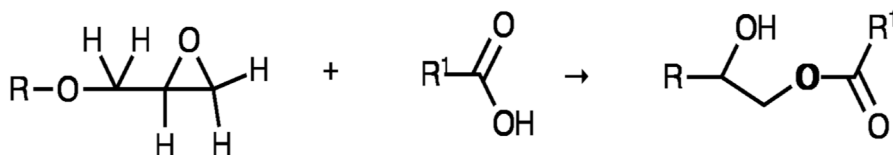
30 Otro compuesto epoxi adecuado es un triglicérido epoxidado que contiene al menos un grupo epóxido y al menos un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal que tiene al menos seis átomos de carbono. El grupo alquilo o alqueno de cadena lineal puede ser terminal (es decir, en un extremo de la cadena molecular) o interno (es decir, ubicado en otro lugar que no sea un extremo de la molécula). Preferiblemente, el triglicérido epoxidado contiene al menos un grupo alquilo o alqueniilo de cadena lineal terminal que tiene al menos seis átomos de carbono. Si el grupo es un grupo alqueniilo, preferiblemente contiene solo un doble enlace carbono-carbono. El triglicérido epoxidado puede contener de 1 a 4 o más grupos epoxi, y preferiblemente contiene de 1 a 3 grupos epoxi.

35 Los ejemplos de triglicéridos epoxidados son aceites vegetales epoxidados tales como el aceite de soja epoxidado, aceite de canola epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de maíz epoxidado, aceite de palma epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado y similares.

40 Ciertos triglicéridos epoxidados tal como el aceite de soja epoxidado están disponibles comercialmente, y esos productos disponibles comercialmente son útiles. Otros triglicéridos epoxidados se forman convenientemente al tratar un aceite vegetal que contiene grupos de ácidos grasos insaturados con un compuesto peroxi u oxígeno de manera conocida para convertir parte o la totalidad de la insaturación en grupos oxirano.

El poliol poliéster de la invención se puede producir en una o dos etapas. En un procedimiento de una etapa, el ácido dicarboxílico, el anhídrido y/o el diéster, el compuesto epoxi y el poliol dan lugar a una mezcla de reacción y se deja reaccionar simultáneamente para formar el producto de poliol poliéster.

45 En un procedimiento de dos etapas, el ácido dicarboxílico aromático o el anhídrido o diéster correspondiente se hace reaccionar primero con el compuesto epoxídico. El ácido dicarboxílico, anhídrido o diésteres está presente en exceso, por lo que sólo se consume una pequeña parte de los grupos ácido, anhídrido o éster. El anillo de oxirano reacciona con el ácido carboxílico, anhídrido o grupos éster para producir un grupo éster y al hacerlo se produce un nuevo grupo hidroxilo, como se ilustra a continuación:



en la que R es como se describió anteriormente y R¹ representa un grupo orgánico.

El intermedio que contiene el éster así producido se hace reaccionar con un exceso de poliol para consumir el ácido restante, anhídrido o grupos éster de los compuestos de partida y producir el poliol poliéster producido.

- 5 Las condiciones adecuadas para realizar las reacciones que forman el poliol poliéster incluyen una temperatura elevada (tal como de 100 a 250 °C) y la presencia de un catalizador de esterificación. El catalizador de esterificación puede incluir varios ácidos fuertes, diversos catalizadores de titanio y estaño, y otros catalizadores que se sabe que provocan reacciones de esterificación. Pueden existir presiones subatmosféricas, con el fin de ayudar a eliminar los subproductos de reacción como el agua y los alcoholes inferiores que puedan formarse.
- 10 La reacción continúa hasta que los grupos oxirano del compuesto epoxídico y los grupos ácido, anhídrido o éster del compuesto de partida de ácido dicarboxílico, anhídrido o diéster se consuman esencialmente (al menos el 95 %). Se prefiere hacer reaccionar al menos 98 % o al menos 99 % de los grupos oxirano y al menos 98 % o al menos 99 % de los grupos ácido, anhídrido y/o éster de los materiales de partida se consumen.

15 El producto de esta reacción es un poliol poliéster. Tiene una funcionalidad hidroxilo de al menos 2, preferiblemente al menos 2,5, hasta 4, preferiblemente hasta 3,5 y más preferiblemente hasta 3. Su peso equivalente de hidroxilo puede ser de 100 a 2.000, pero preferiblemente es de 150 a 500, más preferiblemente 180 a 250 e incluso más preferiblemente 200 a 250. El compuesto epoxídico constituye preferiblemente del 2 al 25 % del peso total de los reactantes utilizados para hacer el poliol poliéster, más preferiblemente del 5 al 15 % del mismo y aún más preferiblemente del 6 al 12 % del mismo. Los residuos del compuesto epoxídico constituyen preferiblemente proporciones correspondientes del peso total del producto de poliol poliéster.

20 El poliol poliéster es un componente de una mezcla de poliol que incluye uno o más de otros polioles. La mezcla de poliol comprende

- 25 a) al menos 40 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de polioles, de un poliol poliéster que tiene una funcionalidad hidroxilo mayor de cuatro y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250;
- b) al menos 10 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de poliol, de al menos un poliol poliéster que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2 a 4 y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 700; y
- 30 c) del 8 al 30 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de poliol, o del poliol poliéster.

Los ejemplos de polioles de tipo a) son alcoxilatos de compuestos iniciadores que tienen al menos 5 átomos de hidrógeno oxialquilables. Los átomos de hidrógeno oxialquilables son preferiblemente los hidroxilo o aminohidrógenos. Los ejemplos de dichos compuestos iniciadores incluyen azúcares tales como sorbitol, sacarosa, manitol, glucosa, dextrosa, fructosa, galactosa y similares. Los compuestos de amina que tienen cinco o más hidrógenos de amina tales como dietilentriamina, dietilentetramina, polietilenaminas superiores, diversas triaminas aromáticas y similares también son iniciadores útiles. Los polioles iniciados con sorbitol y sacarosa son preferidos según la disponibilidad y el coste. El peso equivalente de hidroxilo de los polioles tipo a) es preferiblemente en cada caso de 30 a 175 y más preferiblemente de 50 a 120.

35 El componente b) de la mezcla de poliol incluye preferiblemente al menos un poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 400, más preferiblemente hasta 175, opcionalmente en combinación con al menos un poliol que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 401 a 700. Los ejemplos de polioles de tipo b) son alcoxilatos de compuestos iniciadores que tienen de 2 a 4 hidrógenos oxialquilables, que de nuevo son preferiblemente los hidroxilo o aminohidrógenos.

40 Los compuestos iniciadores que contienen hidroxilo adecuados incluyen agua, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, 2,2-dimetil-1,3-propano diol, eritritol, pentaeritritol trietanolamina, triisopropanolamina y similares. Los iniciadores de amina y aminoalcohol adecuados incluyen, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, toluendiamina, dietiltoluendiamina, metilamina, etilamina, n-propilamina, n-butilamina, 2-propilamina, t-butilamina, sec-butilamina, piperazina, metilen-bis(ciclohexilamina), hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, monoisopropanolamina, y similares.

45

50

Los alcóxidos utilizados para producir polioles de los tipos a) y b) pueden ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno y similares. Se prefieren óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno.

5 En algunos casos, los polioles tipo a) y tipo b) se pueden proporcionar como una mezcla preparada previamente. Dichas mezclas se pueden producir alcoxilando una mezcla de al menos un iniciador que tiene al menos cinco hidrógenos oxialquilables y al menos un iniciador que tiene de 2 a 4 hidrógenos oxialquilables. Los denominados polioles de sacarosa/glicerina, por ejemplo, que se preparan mediante alcoxilación de una mezcla de sacarosa y glicerina para producir una mezcla de compuestos de poliol hexafuncionales y compuestos de poliol trifuncionales son útiles en la presente memoria, y sus componentes hexafuncionales y trifuncionales, respectivamente, corresponden a polioles de los tipos a) y b) respectivamente.

10 En realizaciones preferidas, la mezcla de poliol contiene del 40 al 75 % en peso de uno o más polioles de tipo a); del 17 al 52 % de uno o más polioles de tipo b) y del 8 al 25 % del poliol (tipo c)) de esta invención. En otras realizaciones específicas, la mezcla de poliol contiene del 50 al 65 % de uno o más polioles de tipo a), del 30 al 50 % de uno o más polioles de tipo b) y del 10 al 20 % del poliol (tipo c)) de la invención. Estos porcentajes son todos en peso y se basan en el peso total de todos los polioles en la mezcla de poliol.

15 La mezcla de poliol puede contener además pequeñas cantidades de otros polioles. La mezcla de poliol también puede contener otros materiales reactivos con isocianato, pero estos materiales constituyen preferiblemente como máximo el 10 % en peso de todos los materiales reactivos con isocianato en la mezcla. Un ejemplo de dicho otro poliol es un poliol poliéster, diferente del de la invención. Dicho poliol poliéster tiene preferiblemente un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250, más preferiblemente de hasta 175 y una funcionalidad hidroxilo de 2 a 8.

20 Se prepara una espuma rígida de poliuretano a partir del poliol poliéster o de la mezcla de poliol de esta invención combinando el poliol poliéster o la mezcla de poliol con un poliisocianato y curando la mezcla de reacción en presencia de un agente de soplado hidrocarbonado. Debido a que una ventaja de esta invención es que el agente de soplado hidrocarbonado es compatible con el poliol de la invención y/o con la mezcla de poliol de la invención, se prefiere formar, antes del inicio del procedimiento de espumación, una composición de poliol formulada que incluye el poliol o la mezcla de poliol de la invención y al menos un agente de soplado hidrocarbonado. La composición de poliol formulada previamente preparada se mezcla luego con el poliisocianato en el momento en que se va a producir la espuma.

25 En ciertas realizaciones, dicha composición de poliol formulada comprenderá del 75 al 90 % en peso de una mezcla de polioles y del 10 al 25 % en peso de un agente de soplado hidrocarbonado, estando los porcentajes en peso basados en el peso combinado de los polioles en la composición de poliol formulada y el agente de soplado hidrocarbonado (y, por lo tanto, exclusivos de otros componentes, si los hay, en la composición de poliol formulada) en donde los polioles comprenden:

30 a) al menos 40 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la composición de poliol formulada, de un poliol poliéster que tiene una funcionalidad hidroxilo mayor de cuatro y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250;

b) al menos 10 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la composición de poliol formulada, de al menos un poliol poliéster que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2 a 4 y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 700; y

40 c) del 8 al 30 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la composición de poliol formulada, del poliol poliéster de la invención.

En dicha composición de poliol formulada, los diversos polioles y sus proporciones son ventajosos como se analizó anteriormente con respecto a la mezcla de poliol de la invención.

45 La cantidad de agente de soplado hidrocarbonado es preferiblemente del 12 al 25 %, más preferiblemente del 14 al 20 %, del peso combinado de agente de soplado hidrocarbonado y polioles en la composición de poliol formulada. Preferiblemente, la cantidad de agente de soplado hidrocarbonado se selecciona de manera que una mezcla de agente de soplado y mezcla de poliol por sí misma sea un líquido transparente a 25 °C. La formación de un líquido transparente indica que el agente de soplado hidrocarbonado es soluble en el(los) poliol(es) en las proporciones relativas que están presentes.

50 El poliisocianato orgánico o mezcla del mismo contiene ventajosamente un promedio de al menos 2,5 grupos isocianato por molécula. Una funcionalidad de isocianato preferida es de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,6 o de aproximadamente 2,6 a aproximadamente 3,3 grupos isocianato/molécula. El poliisocianato o una mezcla del mismo tiene ventajosamente un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 80 a 1.000, preferiblemente de 130 a 200, más preferiblemente de 130 a 185, e incluso más preferiblemente de 130 a 170. Esta funcionalidad y valores de peso equivalentes no necesitan aplicarse con respecto a ningún poliisocianato único en una mezcla, siempre que la mezcla en su conjunto cumpla con estos valores.

Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Los poliisocianatos aromáticos son generalmente preferidos. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, por ejemplo, m-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolueno diisocianato (TDI), los diversos isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI), hexametilén-1,6-diisocianato, tetrametilén-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4- diisocianato, MDI hidrogenado (H₁₂ MDI), naftilén-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, polimetilénpolifenil isocianatos, polimetilénpolifenil poliisocianatos hidrogenados, tolueno-2,4,6-triisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato Los poliisocianatos preferidos son los denominados productos poliméricos de MDI, que son una mezcla de polimetilénpolifenil poliisocianatos en MDI monomérico. Los productos MDI poliméricos especialmente adecuados tienen un contenido de MDI libre del 5 al 50 % en peso, más preferiblemente del 10 al 40 % en peso. Estos productos MDI poliméricos están disponibles en Dow Chemical Company bajo los nombres comerciales PAPI® y Voranate®.

Un poliisocianato especialmente preferido es un producto MDI polimérico que tiene una funcionalidad media de isocianato de 2,6 a 3,3 grupos isocianato/molécula y un peso equivalente de isocianato de 130 a 170. Los productos disponibles comercialmente adecuados de ese tipo incluyen PAPI™ 27, Voranate™ M229, Voranate™ 220, Voranate™ 290, Voranate™ M595 y Voranate™ M600, todos de The Dow Chemical Company.

También se pueden usar prepolímeros terminados en isocianato y cuasi prepolímeros (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato sin reaccionar). Estos se preparan haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato orgánico con un poliol, tal como uno o más de los polioles descritos anteriormente. Los métodos adecuados para preparar estos prepolímeros son bien conocidos. Este prepolímero o cuasi-prepolímero tiene preferiblemente una funcionalidad 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 para proporcionar un índice de isocianato de 80 a 1000. El índice de isocianato se calcula como el número de grupos de isocianato reactivos proporcionado por el componente de poliisocianato dividido por el número de grupos reactivos con isocianato en la composición formadora de poliuretano (incluidos los presentes en los agentes de soplado reactivos con isocianato (tal como el agua) al comienzo de la reacción y multiplicando por 100. Se considera que el agua tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula para calcular el índice de isocianato. Un índice de isocianato preferido es de 90 a 400 y un índice de isocianato más preferido es de 95 a 150 o de 100 a 130.

El agente de soplado hidrocarbonado debe tener una temperatura de ebullición de al menos 25 °C. Entre los agentes de soplado hidrocarbonado adecuados se encuentran isopentano, n-pentano, ciclopentano, ciclohexano, n-hexano, 2-metilpentano y similares. El ciclopentano es un agente de soplado hidrocarbonado preferido.

Generalmente se prefiere incluir además agua en la formulación, además del agente de soplado físico. El agua reacciona con 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 3,5, preferiblemente de 1,5 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso de uno o más polioles.

La mezcla de reacción típicamente incluirá al menos un catalizador para la reacción de uno o más polioles y/o agua con el poliisocianato. Los catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los descritos por la patente de EE.UU. 4.390.645 y en el documento de patente WO 02/079340.

Los catalizadores representativos incluyen los de amina terciaria y compuestos de fosfina, quelatos de varios metales, sales metálicas ácidas de ácidos fuertes; bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de diversos metales, sales de ácidos orgánicos con una variedad de metales, derivados organometálicos de estaño tetravalente, As, Sb y Bi trivalentes y pentavalentes, y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Generalmente se prefieren los catalizadores de amina terciaria. Entre los catalizadores de amina terciaria se encuentran dimetilbencilamina (como Desmorapid® DB de Rhine Chemie), 1,8-diaza(5,4,0)undecano-7 (tal como Polycat® SA-1 de Air Products), pentametildietilentriamina (tal como Polycat® 5 de Air Products), dimetilciclohexilamina (tal como Polycat® 8 de Air Products), trietilendiamina (tal como Dabco® 33LV de Air Products), compuestos de dimetil etil amina, n-etil morfolina, N-alquil dimetilamina tales como compuestos N-etil N,N-dimetil amina y de N-cetil N, N dimetilamina, N-alquil morfolina tales como N-etil morfolina y N-coco morfolina, y similares. Otros catalizadores de aminas terciarias que son útiles incluyen los comercializados por Air Products con los nombres comerciales 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 comercializados por Huntsman con los nombres comerciales ZR 50 y ZR 70. Además, ciertos polioles iniciados con amina se pueden usar en la presente memoria como materiales catalíticos, incluidos los descritos en el documento de patente WO 01/58976 A. Se pueden usar mezclas de dos o más de los anteriores.

El catalizador se usa en cantidades catalíticamente suficientes. Para los catalizadores de amina terciaria preferidos, una cantidad adecuada de los catalizadores es de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 partes, especialmente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3 partes, de uno o más catalizadores de amina terciaria por 100 partes en peso de uno o más polioles.

La composición formadora de poliuretano también contiene preferiblemente al menos un tensioactivo, lo que ayuda a estabilizar las celdas de la composición a medida que el gas evoluciona para formar burbujas y expandir la espuma. Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen sales de aminas y metales alcalinos 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: sales de metales alcalinos y aminas de ácidos sulfónicos tales como ácido dodecibencenosulfónico y ácido dinaftilmetanodisulfónico; ácido ricinoleico; polímeros o copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos; alquifenoles oxietilados (tales como Tergitol NP9 y Triton X100, de The Dow Chemical Company); alcoholes grasos oxietilados tales como Tergitol 15-S-9, de The Dow Chemical Company; aceites de parafina; aceite de ricino; ésteres de ácido ricinoleico; aceite de ricino sulfonado; aceite de cacahuete; parafinas
 5
 10

Los tensioactivos de organosilicona son generalmente tipos preferidos. Una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona están disponibles comercialmente, que incluyen los comercializados por Evonik Industries con el nombre comercial Tegostab® (tales como los tensioactivos Tegostab B-8462, B8427, B8433 y B-8404), los comercializados por Momentive Specialty Chemicals, Inc., con el nombre Niox® (tal como los tensioactivos Niox® L6900 y L6988), así como varios productos tensioactivos disponibles comercialmente de Air Products and Chemicals, tales como los tensioactivos DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 y DC-5098.

Además de los ingredientes anteriores, la composición formadora de poliuretano puede incluir varios componentes auxiliares tales como cargas, colorantes, máscaras de olor, retardantes de llama, biocidas, antioxidantes, estabilizantes UV, agentes antiestáticos, modificadores de viscosidad y similares.

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

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

Los ejemplos de estabilizantes UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutil tiocarbamato de cinc, 2,6-diterciario-butilcatecol, hidroxibenzofenonas, amidas impedidas y fosfitos.

Excepto para las cargas, los aditivos anteriores generalmente se usan en pequeñas cantidades. Cada uno puede constituir del 0,01 por ciento al 3 por ciento del peso total de la formulación de poliuretano. Las cargas se pueden usar en cantidades tan altas como del 50 % del peso total de la formulación de poliuretano, pero se pueden omitir, como es típico en aplicaciones de llenado de cavidades.

La composición formadora de poliuretano se prepara juntando los diversos componentes en condiciones tales que el (los) poliol(es) y el(los) isocianato(s) reaccionan, el agente de soplado genera un gas y la composición se expande y cura. Todos los componentes (o cualquier combinación secundaria de los mismos) excepto el poliisocianato se pueden mezclar previamente para formar una composición de poliol formulada, si se desea, que luego se mezcla con el poliisocianato cuando se prepara la espuma. Los componentes se pueden precalentar, si se desea, pero esto generalmente no es necesario, y los componentes se pueden juntar aproximadamente a temperatura ambiente (~ 22 °C) para llevar a cabo la reacción. Por lo general, no es necesario aplicar calor a la composición para impulsar el curado, pero esto también se puede hacer, si se desea.

La invención es particularmente útil en las aplicaciones denominadas de "vertido en el lugar", en las que la composición formadora de poliuretano se dispensa en una cavidad y hace espuma dentro de la cavidad para llenarla y proporcionar atributos aislantes estructurales y/o térmicos a un ensamble. La nomenclatura "verter en el lugar" se refiere al hecho de que la espuma se crea en el lugar donde se necesita, en lugar de crearse en una sola etapa y luego ensamblarse en el lugar, en una etapa separada de fabricación. Los procedimientos de vertido en el lugar se utilizan comúnmente para producir productos de electrodomésticos tales como refrigeradores, congeladores, y neveras de plástico y productos similares que tienen paredes que contienen espuma de aislamiento térmico.

Las paredes de los electrodomésticos, tales como refrigeradores, congeladores y neveras de plástico, se aíslan de manera más conveniente de acuerdo con la invención, al ensamblar primero una carcasa exterior y un material interior, de modo que se forme una cavidad entre la carcasa y el material. La cavidad define el espacio a aislar, así como las dimensiones y la forma de la espuma que se produce. Típicamente, la carcasa y el material interior están unidos de alguna manera, tal como, por ejemplo, mediante soldadura, unión por fusión o mediante el uso de algún adhesivo (o alguna combinación de estos) antes de la introducción de la formulación de espuma. En la mayoría de los casos, la carcasa y el revestimiento se pueden sostener o mantener en las posiciones relativas correctas utilizando una plantilla guía u otro aparato. Se proporcionan una o más entradas a la cavidad, a través de las cuales se puede introducir la formulación de espuma. Usualmente, se proporcionan una o más salidas para permitir que el aire en la cavidad escape a medida que la cavidad se llena con la formulación de espuma y se expande la formulación de espuma.

Los materiales de construcción de la carcasa y el material interno no son particularmente críticos, siempre que puedan soportar las condiciones de las reacciones de curado y expansión de la formulación de espuma. En la mayoría de los

casos, los materiales de construcción se seleccionarán con respecto a los atributos de rendimiento específicos que se desean en el producto final. Los metales tal como el acero se usan comúnmente como carcasa, particularmente en electrodomésticos más grandes como congeladores o refrigeradores. Los plásticos tales como policarbonatos, polipropileno, resinas de polietileno estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o poliestireno de alto impacto se usan con mayor frecuencia en aparatos más pequeños (tales como neveras de plástico) o en los que el bajo peso es importante. El material interno puede ser un metal, pero es más típicamente un plástico como se acaba de describir.

La formulación de espuma se introduce luego en la cavidad. Los diversos componentes de la formulación de espuma se mezclan entre sí y la mezcla se introduce rápidamente en la cavidad, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es común mezclar previamente uno o más poliols junto con el agua y el agente de soplado (y a menudo también catalizador y/o tensioactivo) para producir un polioli formulado. El polioli formulado se puede almacenar hasta el momento de preparar la espuma, momento en el que se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Por lo general, no se requiere calentar los componentes antes de introducirlos en la cavidad, ni tampoco se requiere calentar la formulación dentro de la cavidad para impulsar el curado, aunque se pueden llevar a cabo cualquiera de estas dos etapas, si se desea. La carcasa y el material interno pueden actuar como un disipador de calor en algunos casos y eliminar el calor de la formulación de espuma que reacciona. Si es necesario, la carcasa y/o el material interno se pueden calentar un poco (tal como hasta 50 °C y más típicamente hasta 35-40 °C) para reducir este efecto de disipación de calor o impulsar el curado.

Se introduce suficiente formulación de espuma de manera que, después de que se haya expandido, la espuma resultante llene las partes de la cavidad donde se desea que haya espuma. Lo más habitual, es que casi toda la cavidad esté llena de espuma. En general, se prefiere "sobrellenar" la cavidad ligeramente, introduciendo más de la formulación de espuma que la mínimamente necesaria para llenar la cavidad, aumentando así ligeramente la densidad de la espuma. El sobrellenado proporciona beneficios, tal como una mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el período posterior al desmoldeo. En general, la cavidad está sobrellenada en un 4 a un 20 % en peso. La densidad de espuma final para la mayoría de las aplicaciones de electrodomésticos está preferiblemente en el intervalo de 28,8 a 40 kg/m³.

Después de que la formulación de espuma se haya expandido y curado lo suficiente como para ser dimensionalmente estable, el ensamble resultante puede ser "demolido" retirándolo de la plantilla guía u otro soporte que se utiliza para mantener la carcasa y material interior en sus posiciones relativas correctas. Los tiempos de desmoldeo cortos son importantes para la industria de los electrodomésticos, ya que los tiempos de desmoldeo más cortos permiten producir más piezas por unidad de tiempo en un equipo de fabricación determinado.

Los tiempos de desmoldeo se pueden evaluar de la siguiente manera: un molde "jumbo" de 28 litros revestido con agente antiadherente se acondiciona a una temperatura de 45 °C. Se inyectan 896 g ± 4 g de una formulación de espuma en el molde con el fin de obtener una espuma de densidad de 32 ± 2 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 otras 24 horas a temperatura ambiente, 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 posterior al desmoldeo de la espuma, que a su vez es una indicación de si la espuma está adecuadamente curada en el momento del desmoldeo.

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

Además del electrodoméstico y las espumas de aislamiento térmico descritos anteriormente, la invención también es útil para producir espumas de amortiguación de ruido de vehículos, una o más capas de un tablero laminado, aislamiento de tuberías y otros productos de espuma. La invención es de especial interés cuando se desea un curado rápido, y/o se desean buenas propiedades de aislamiento térmico en la espuma.

Si se desea, el procedimiento de la invención se puede llevar a la práctica junto con métodos de inyección asistida por vacío (VAI) como se describe, por ejemplo, en el documento de patente WO 07/058793, en donde la mezcla de reacción se inyecta en una cavidad de molde cerrada que está a una presión reducida. En el procedimiento VAI, la presión del molde se reduce hasta una presión de 300 a 950 mbar (de 30 a 95 kPa), preferiblemente de 400 a 900 mbar (de 40 a 90 kPa) e incluso más preferiblemente de 500 a 850 mbar (de 50 a 85 kPa), antes o inmediatamente después de que la composición formadora de espuma se cargue en el molde. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Poliol poliéster de los ejemplos 1 y 2 y Polioli comparativo A

El polioli poliéster del Ejemplo 1 se prepara formando una mezcla de 36,7 partes de ácido tereftálico, 27,9 partes de

5 dietilenglicol, 5,3 partes de glicerina, 21,8 partes de un triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 450 y 8,3 partes de aceite de soja epoxidado. Esta mezcla se calienta a 235 °C bajo nitrógeno con agitación en presencia de un catalizador de titanio hasta que se consumen los grupos carboxilo y epoxi. El polioli resultante (Ejemplo 1) tiene una funcionalidad media de hidroxilo de 2,7, un índice de hidroxilo de 264 (correspondiente a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 212,5) y una viscosidad de 25.000 mPa·s a 25 °C.

10 El polioli poliéster del Ejemplo 2 se prepara de la misma manera, excepto que el aceite de soja epoxidado se sustituye con una cantidad igual de un compuesto epoxídico correspondiente al éter glicidílico de una mezcla de docecanol y tetradecanol. El polioli poliéster del Ejemplo 2 tiene una funcionalidad hidroxilo de 2,7-3,0, un índice de hidroxilo de 263 (correspondiente a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 213), y tiene una viscosidad de 23,000 mPa·s a 25 °C.

El polioli poliéster comparativo A es un polioli poliéster difuncional que tiene un índice de hidroxilo de 240 (equivalente a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 273) y una viscosidad de 3.250 mPa·s a 25 °C. Está disponible comercialmente como Stepanpol® PS2352 de Stepan Chemical Company.

15 El polioli poliéster comparativo B se prepara de la misma manera que los ejemplos 1 y 2, excepto que se omiten los compuestos epoxídicos. El polioli comparativo A tiene una funcionalidad de 2,7, un índice de hidroxilo de 264 (correspondiente a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 212) y una viscosidad de 40.000 mPa·s a 25 °C.

20 Las mezclas de polioli formuladas adecuadas para producir espuma rígida de poliuretano se preparan a partir de cada uno de los polioles poliéster de los ejemplos 1 y 2 y de los polioles comparativos A y B con ciclopentano. Los ingredientes son los indicados en la Tabla 1 a continuación.

25 La compatibilidad del ciclopentano en cada una de las mezclas de polioli se evalúa de la siguiente manera: 100 partes de la mezcla de polioli se mezclan con 14, 16 o 18 partes de ciclopentano, y se colocan en botellas de laboratorio de vidrio de 250 ml cerradas durante una semana a temperatura ambiente. Las botellas se examinan luego visualmente en busca de signos de incompatibilidad. Una mezcla transparente al final de la semana indica una excelente compatibilización. La formación de una mezcla turbia indica que la muestra está en, o cerca del límite de compatibilidad. La separación de fases indica una falta de compatibilidad. Los resultados son como se indican en la Tabla 1. Como una comparación adicional, se evalúa una mezcla de polioli que contiene, tanto el polioli poliéster comparativo B como el compuesto epoxídico, utilizado para preparar el polioli poliéster del Ejemplo 2.

Tabla 1

Ingrediente	Ejemplo o Ejemplo comparativo				
	A*	B*	1	2	C*
Sorbitol propoxilado, Índice OH 480	52,7	52,7	52,7	52,7	52,7
Glicerina propoxilada de MW 1.000	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Polioli comparativo A	14	0	0	0	0
Polioli comparativo B	0	14	0	0	12,7
Polioli poliéster A	0	0	14	0	0
Polioli poliéster B	0	0	0	14	0
Glicidiléter de alcanoles C12-14	0	0	0	0	1.3
Catalizadores	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Tensioactivo de silicona	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Agua	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Resultados de ensayos de compatibilidad					
14 partes en peso de ciclopentano	No realizado	Turbio	No realizado	No realizado	No realizado
16 partes en peso de ciclopentano	Turbio	Phase separation	Turbio	Clear	Turbio
18 partes en peso de ciclopentano	Separación de fase	Separación de fase	Separación de fase	Turbio	Separación de fase

5 Como se muestra en los resultados de la Tabla 1, el polioli poliéster del Ejemplo 1 proporciona la mezcla de polioli con un rendimiento de compatibilización equivalente al Ejemplo comparativo B y mejor que el Ejemplo comparativo. A. Se observa que el Polioli comparativo A es un producto específicamente diseñado para ayudar a compatibilizar los agentes de soplado hidrocarbonados para formar formulaciones de espuma rígida de poliuretano. El polioli poliéster del Ejemplo 2 proporciona una compatibilización significativamente mejor que cualquiera de los polioles poliéster de los ejemplos 1 y 2.

La Muestra comparativa C proporciona resultados significativamente peores que los del Ejemplo 2. Esto muestra que la mezcla de polioli poliéster comparativo B y el compuesto epoxídico es menos eficaz que un producto de reacción preparado al hacer reaccionar el compuesto epoxídico en el propio producto de polioli poliéster.

10 Ejemplos de espuma 1-2 y espumas comparativas A y B

15 Los ejemplos de espuma 1-2 y las espumas comparativas A y B se producen a partir de mezclas de polioli formuladas de los ejemplos 1 y 2 y muestras comparativas A y B, como se muestra en la Tabla 1. Se mezclan 100 partes de cada una de las mezclas de polioli con 16 partes de ciclopentano y 134 partes de un MDI polimérico que tiene un contenido de isocianato del 31,6 %. La mezcla de polioli y el ciclopentano se mezclan previamente y luego se procesan para formar espuma en una máquina de inyección de alta presión a una temperatura de componente de 20 °C a una presión de mezclado de aproximadamente 15.000 kPa. El índice de isocianato es de 115 a 117.

20 Se dispensa una porción de cada mezcla de reacción en una caja abierta, y se miden el tiempo de crema, el tiempo de gelificación y el tiempo libre de pegajosidad. El tiempo de crema es el tiempo después de la dispensación en el que se observa el primer cambio visual en la formulación. El tiempo de gelificación y el tiempo libre de pegajosidad se miden tocando periódicamente con una espátula la superficie de la espuma. El tiempo de gelificación es el tiempo después de la dispensación en el que la mezcla de reacción forma hilos cuando se retira la espátula. El tiempo libre de pegajosidad es el tiempo en que la mezcla de reacción ya no se adhiere a la espátula. La densidad de la espuma de caja curada se mide como la densidad de elevación libre (FRD).

25 Se dispensan porciones adicionales de cada mezcla de reacción en un molde Brett de 200 X 20 X 5 cm que se mantiene en un ángulo de 45° durante el llenado y se eleva inmediatamente en vertical cuando se ha dispensado la cantidad necesaria de material. Se determina la densidad mínima de llenado, y se llenan moldes adicionales con un sobrellenado del 10 %. El índice de fluidez se calcula como la densidad de llenado mínima dividida por la densidad de elevación libre. La densidad de la espuma con sobrellenado del 10 % se mide en cada caso. La conductividad térmica de las espumas con sobrellenado del 10% se mide a una temperatura media de la placa de 10 °C.

30 Otra parte de cada mezcla de reacción se dispensa en un molde Jumbo Brett de 70 X 40 X 10 cm. El molde está sobrellenado en un 15%. La espuma curada se desmolda 6 minutos después de que la mezcla de reacción se dispense completamente. Las espumas desmoldadas se almacenan durante 24 horas a temperatura ambiente. Luego se miden sus dimensiones y se determina la expansión posterior al desmoldeo.

Los resultados de los ensayos anteriores son los indicados en la Tabla 2.

35 Tabla 2

Ensayo	Muestra comp. A	Muestra comp. B	Ej. 1	Ej. 2
Tiempo de crema, s	4-5	4-5	5	5
Tiempo de gelificación, s	36	35-36	37-38	36-37
Tiempo libre de pegajosidad, s	47	43-47	46-48	50-51
Densidad de elevación libre, kg/m ³	21,2	21,2	21,2	21,4
Densidad de llenado mínima, kg/m ³	27,5	28,2	28,3	28,1
Índice de fluidez	1,30	1,33	1,33	1,31
Factor K, mW/m-K	19,81	19,72	19,68	19,73
Expansión postdesmoldeo, mm	6,1	5,2	6,0	5,5

Como se puede observar a partir de los datos en la Tabla 2, el Ejemplo 1 se procesa de manera equivalente a la Muestra comparativa A y forma una espuma que tiene propiedades equivalentes. La Muestra comparativa B tiene una expansión posterior al desmoldeo algo menor (mejor) que el Ejemplo 1, pero a costa de una peor compatibilidad con

5 el ciclopentano. El Ejemplo 2 se comporta de manera equivalente a la Muestra comparativa A en todos los aspectos, excepto que la expansión posterior al desmoldeo es significativamente menor y la compatibilidad con el agente de soplado de ciclopentano es significativamente mayor, cada una de las cuales es un beneficio significativo. El Ejemplo 2 es mucho mejor que la Muestra comparativa B en compatibilidad con el ciclopentano, y por otra parte se comporta de manera casi equivalente. La menor expansión posterior al desmoldeo del Ejemplo 2, y los mejores resultados en los ensayos de compatibilidad, indican una clara preferencia por el poliol poliéster 2 sobre el poliol poliéster 1.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polioliol, que comprende
- a) al menos 40 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de resina, de un polioliol poliéster que tiene una funcionalidad hidroxilo de más de cuatro y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 250;
- 5 b) al menos 10 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de polioliol, de al menos un polioliol poliéster que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2 a 4 y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 700; y
- c) del 8 al 30 % en peso, basado en los pesos combinados de todos los polioles en la mezcla de polioles, de un polioliol poliéster formado por policondensación de
- 10 (i) al menos ácido dicarboxílico aromático, anhídrido dicarboxílico aromático o diéster de ácido dicarboxílico aromático;
- (ii) un polioliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula, o una mezcla de dos o más de dichos polioles; y
- (iii) un compuesto epoxídico que tiene al menos un grupo oxirano alifático y al menos un grupo alquilo o alquenilo de cadena lineal que tiene al menos seis átomos de carbono;
- 15 hasta que se consuman esencialmente los grupos ácido carboxílico, anhídrido o éster y los grupos oxirano alifático, para producir un polioliol poliéster que tenga una funcionalidad media de hidroxilo de al menos 2 grupos hidroxilo por molécula, un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 2.000 y al menos un grupo alquilo o alquenilo de cadena lineal que tenga al menos seis átomos de carbono correspondientes al grupo alquilo o alquenilo de cadena lineal del compuesto epoxídico.
- 20 2. La mezcla de polioliol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la policondensación se realiza en un procedimiento de una etapa al hacer reaccionar simultáneamente los componentes (i), (ii) y (iii).
3. La mezcla de polioliol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la policondensación se realiza en un procedimiento de dos etapas al hacer reaccionar primero los componentes (i) y (iii) de modo que sólo una parte de los grupos ácido carboxílico, anhídrido o éster del componente (i) se consume para formar un compuesto que tiene un producto intermedio que contiene éster que contiene un grupo éster y un nuevo grupo hidroxilo, y luego hace reaccionar el
- 25 producto intermedio que contiene éster con el componente (ii).
4. La mezcla de polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el compuesto epoxídico es glicidiléter de un alcohol de cadena lineal que tiene al menos seis átomos de carbono.
5. La mezcla de polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el compuesto epoxídico es un glicidiléter de una mezcla de alcoholes que tiene de 8 a 14 átomos de carbono.
- 30 6. La mezcla de polioliol de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el compuesto epoxídico es un glicidiléter de una mezcla de dodecanol y tetradecanol.
7. La mezcla de polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el componente (i) es uno o más de ácido ftálico, anhídrido ftálico, un dialquil éster de ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido isoftálico, un dialquil éster de ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido tereftálico, un dialquil éster de ácido tereftálico, ácido trimelítico y
- 35 anhídrido trimelítico.
8. La mezcla de polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que tiene una funcionalidad media de hidroxilo de al menos 2,5 y un peso equivalente de hidroxilo de 180 a 250.
9. Una composición de polioliol formulada que comprende del 75 al 90 % en peso de la mezcla de polioliol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 y del 10 al 25 % en peso de un agente de soplado hidrocarbonado, estando los
- 40 porcentajes en peso basados en el peso combinado de los polioles en la composición de polioliol formulada y el agente de soplado hidrocarbonado.
10. La composición de polioliol formulada de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el agente de soplado hidrocarbonado es uno o más de isopentano, n-pentano, ciclopentano, ciclohexano, n-hexano y 2-metil pentano.
11. La composición de polioliol formulada de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el agente de soplado
- 45 hidrocarbonado incluye ciclopentano.
12. Un procedimiento para preparar una espuma rígida de poliuretano, que comprende
- A) mezclar al menos un compuesto de poliisocianato con una composición de polioliol formulada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 a un índice de isocianato de 80 a 1.000, para formar una mezcla reactiva y
- B) curar la mezcla reactiva para formar una espuma rígida de poliuretano.