

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 351**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/50	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)
C08G 65/26	(2006.01)
C08J 9/12	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2009 PCT/US2009/046369**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2009 WO09152044**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2009 E 09763335 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2285859**

54 Título: **Poliolos iniciados con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y espuma de poliuretano rígida obtenida a partir de ellos**

30 Prioridad:

27.06.2008 US 76491 P
10.06.2008 US 60232 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2020

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. y
ATHEY, PHILIP, S.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 792 351 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliolos iniciados con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y espuma de poliuretano rígida obtenida a partir de ellos

Esta invención se refiere a poliolos que son útiles para fabricar espumas rígidas de poliuretano, así como a espumas rígidas obtenidas a partir de esos poliolos.

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. Los compuestos de polioliol, poliamina o aminoalcoholes pueden caracterizarse por tener pesos equivalentes por grupo reactivo con isocianato en el intervalo de hasta 300 y un promedio de más de tres grupos hidroxilo y/o amino por molécula. 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 Originalmente, el agente de soplado elegido era un clorofluorocarburo (CFC) "duro" tal como triclorofluorometano o diclorodifluorometano. Estos CFC se procesaban muy fácilmente y producían espuma con muy buenas propiedades de aislamiento térmico. Sin embargo, los agentes de soplado de CFC se han dejado de usar debido a criterios medioambientales.

15 Los CFC han sido reemplazados por otros agentes de soplado como hidrofluorocarbonos, hidrocarburos de bajo punto de ebullición, hidroclorofluorocarbonos, compuestos de éter y agua (que reacciona con isocianatos para generar dióxido de carbono). Para la mayor parte, estos agentes de soplado alternativos son aislantes térmicos menos efectivos que sus predecesores CFC. La capacidad de una espuma para proporcionar aislamiento térmico a menudo se expresa en términos de "factor k", que es una medida de la cantidad de calor que se transfiere 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 aquellas producidas usando agentes de soplado CFC "duros". Esto ha obligado a los productores de espuma rígida a modificar sus formulaciones de espuma de otras maneras para compensar la pérdida de los valores de aislamiento térmico que resultan de los cambios en el agente de soplado. Muchas de estas modificaciones se centran en reducir el tamaño de la celda en la espuma. Las celdas de menor tamaño tienden a proporcionar mejores propiedades de aislamiento térmico.

20 Se ha encontrado que las modificaciones a una formulación de espuma rígida que mejoran el factor k tienden a afectar las características de procesamiento de la formulación de una manera indeseable. Las características de curado de la formulación son importantes, especialmente en aplicaciones de vertido en el lugar, tal como espuma de electrodomésticos. Las cabinas de refrigeradores y congeladores, por ejemplo, generalmente se aíslan ensamblando parcialmente una carcasa exterior y un revestimiento interior, y manteniéndolos en posición de modo que se forme una cavidad entre ellos. La formulación de espuma se introduce en la cavidad, donde se expande para llenar la cavidad. La espuma proporciona aislamiento térmico e imparte resistencia estructural al conjunto. La forma en que se cura la formulación de espuma es importante en al menos dos aspectos. Primero, la formulación de espuma debe curarse rápidamente para formar una espuma dimensionalmente estable, de modo que la cabina terminada pueda retirarse de la plantilla. Esta característica generalmente se refiere como tiempo de "desmoldeo" y afecta directamente a la velocidad a la que se pueden producir las cabinas.

30 Además, las características de curado del sistema afectan a una propiedad conocida como "índice de flujo" o simplemente "flujo". Una formulación de espuma se expandirá a una cierta densidad (conocida como 'densidad de elevación libre') si se le permite expandirse frente a restricciones mínimas. Cuando la formulación debe llenar una cabina de refrigerador o congelador, su expansión está algo restringida de varias maneras. La espuma debe expandirse principalmente en una dirección vertical (en vez de horizontal) dentro de una cavidad estrecha. Como resultado, la formulación debe expandirse 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 las cavidades de la pared. Además, la cavidad a menudo tiene una ventilación limitada o nula, por lo 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 formulación de espuma para llenar la cavidad que la se sería predecible 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 flujo. El índice de flujo es idealmente 1,0, pero es del orden de 1,2 a 1,8 en formulaciones comercialmente prácticas. Se prefiere un índice de flujo más bajo, siendo todo lo demás igual, porque los costes de las materias primas son más bajos cuando se necesita un menor peso de espuma.

45 Las modificaciones a las formulaciones de espuma que favorecen un factor k bajo tienden a tener un efecto adverso sobre el tiempo de desmoldeo, el índice de flujo o ambos. Por lo tanto, aunque se han desarrollado formulaciones que coinciden estrechamente en el factor k con las formulaciones convencionales basadas en CFC, el coste general de usar estas formulaciones a menudo es mayor debido a una menor productividad (debido a mayores tiempos de desmoldeo), mayores costes de materias primas (debido a mayores índices de flujo) o ambos.

Además, se pueden usar mezclas de dos o más de los compuestos de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano como se acaba de describir.

Los compuestos 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano pueden contener pequeñas cantidades (típicamente menos del 3% en peso) de impurezas, que tienden a ser principalmente otros compuestos de amina o diamina. Los compuestos de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que contienen tales cantidades de impurezas de aquellos tipos son adecuados como iniciadores en la presente invención.

Se hace que el compuesto iniciador reaccione con al menos un óxido de alquileo de C₂-C₄ para producir el poliol iniciado con amina. El óxido de alquileo puede ser óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de tetrametileno o una combinación de dos o más de los mismos. Si se usan dos o más óxidos de alquileo, se pueden añadir al compuesto iniciador simultáneamente (para formar un copolímero aleatorio) o secuencialmente (para formar un copolímero de bloque). El óxido de butileno y el óxido de tetrametileno son generalmente menos preferidos. El óxido de etileno, el óxido de propileno y sus mezclas son más preferidos. 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 peso de óxido de etileno, preferiblemente de 30 a 70 por ciento en peso de óxido de etileno o de 40 a 60 por ciento en peso de óxido de etileno.

Se añade(n) suficiente(s) óxido(s) de alquileo al iniciador para producir un poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio mayor que 3,0, hasta un máximo de 4,0 grupos hidroxilo/molécula. Una funcionalidad hidroxilo promedio preferida para el poliol es de 3,3 a 4,0, y una funcionalidad hidroxilo promedio más preferida es de 3,7 a 4,0. Un poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que es útil para preparar espuma rígida de poliuretano tiene un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 560. Un peso equivalente de hidroxilo preferido para la producción de espuma rígida es de 90 a 175 y un peso equivalente de hidroxilo más preferido para la producción de espuma rígida es de 100 a 130.

La reacción de alcoxilación se realiza convenientemente formando una mezcla del (de los) óxido(s) de alquileo y el compuesto 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 200 a 1000 kPa (2 a 10 bar). Se puede usar un catalizador, particularmente si se va a añadir más de un mol de óxido(s) de alquileo por equivalente de hidrógeno de amina en el compuesto iniciador. Los catalizadores de alcoxilación adecuados incluyen bases fuertes tales como hidróxidos de metal alcalino (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, por ejemplo), así como los llamados catalizadores de cianuro de metal doble (de los cuales los complejos de hexacianocobaltato de zinc son más notables). La reacción se puede realizar en dos o más etapas, en las que no se usa catalizador en la primera etapa, y se añaden al iniciador de 0,5 a 1,0 moles de óxido de alquileo por equivalente de hidrógenos de amina, seguido de una o más etapas posteriores en las que se añade óxido de alquileo adicional en presencia de un catalizador como se describe. Una vez completada la reacción, el catalizador puede desactivarse y/o eliminarse. Los catalizadores de hidróxido de metal alcalino se pueden eliminar, dejar en el producto o neutralizar con un ácido y dejar los residuos en el producto. Los residuos de catalizadores de cianuro de metal doble pueden dejarse en el producto, pero pueden por el contrario eliminarse en su lugar si se desea.

El poliol iniciado con amina preferido es un producto de reacción de un 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (o una mezcla de dos o más de los mismos) 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, que tiene una funcionalidad hidroxilo de 3,3 a 4,0, especialmente 3,7 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 175, especialmente de 100 a 130.

El poliol iniciado con amina es útil para preparar espuma rígida de poliuretano, particularmente cuando su peso equivalente de hidroxilo es de 75 a 560. La espuma rígida de poliuretano se prepara a partir de una composición formadora de poliuretano que contiene al menos (1) el poliol iniciado con amina, opcionalmente en combinación con uno o más de otros polioles, (2) al menos un poliisocianato orgánico, y (3) al menos un agente de soplado físico como se describe más detalladamente a continuación.

El poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano constituye adecuadamente al menos 2 por ciento en peso de todos los polioles presentes en la composición formadora de poliuretano. Por debajo de este nivel, los beneficios de usar el poliol son leves. El poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano puede ser el único poliol en la composición formadora de poliuretano. Sin embargo, se anticipa que, en la mayoría de los casos, se usará en una mezcla que contiene al menos otro poliol, y que el poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano constituirá de 5 a 75 % del peso total de los polioles. Por ejemplo, el poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano puede constituir del 10 al 60% del peso total de los polioles, o del 10 al 50% del peso total de los polioles.

Cuando se usa una mezcla de polioles, la mezcla de poliol tiene preferiblemente un promedio de 3,5 a 7 grupos hidroxilo/molécula y un peso equivalente promedio de hidroxilo de 90 a 175. Cualquier poliol individual dentro de la mezcla puede tener una funcionalidad y/o peso equivalente fuera de esos intervalos, si la mezcla cumple con estos parámetros. El agua no se considera para determinar la funcionalidad o el peso equivalente de una mezcla de poliol.

Una funcionalidad hidroxilo promedio más preferida para una mezcla de poliol es de 3,8 a 6 grupos hidroxilo/molécula. Una funcionalidad hidroxilo promedio aún más preferida para una mezcla de poliol es de 3,8 a 5 grupos

hidroxilo/molécula. Un peso equivalente de hidroxilo promedio más preferido para una mezcla de polioliol es de 110 a 130.

Los polioles adecuados que pueden usarse junto con el polioliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano incluyen poliéter polioles, que se preparan convenientemente polimerizando un óxido de alquileno en un compuesto iniciador (o una mezcla de compuestos iniciadores) que tiene múltiples átomos de hidrógeno activos. El (los) compuesto(s) iniciador(es) puede(n) incluir alquilenglicoles (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y similares), éteres de glicol (tales como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y similares), glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa u otros azúcares, y similares. Una porción del compuesto iniciador puede ser uno que contenga grupos amino primarios y/o secundarios, tales como etilendiamina, hexametilendiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, tolueno diamina (todos los isómeros) y similares. Los polioles iniciados con amina de estos tipos tienden a ser algo autocatalíticos. El óxido de alquileno usado para preparar el(los) polioliol(es) adicional(es) es como se describió anteriormente con respecto al polioliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano. El óxido de alquileno de elección es el óxido de propileno, o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.

Los polioles de poliéster también pueden usarse como un polioliol adicional, pero generalmente son menos preferidos ya que tienden a tener funcionalidades más bajas. Los polioles de poliéster incluyen productos de reacción de polioles, preferiblemente dioles, con ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico. Los ácidos o anhídridos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, tal como con átomos de halógeno. Los ácidos policarboxílicos pueden ser insaturados. Los ejemplos de estos ácidos policarboxílicos incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y ácido fumárico. Los polioles utilizados en la fabricación de los polioles de poliéster incluyen etilenglicol, 1,2 y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octano-diol, neopentilglicol, ciclohexano dimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerina, trimetilol propano, 1,2,6-hexano triol, 1,2,4-butano triol, trimetilol etano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglicósido, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, dibutilenglicol y similares.

Otro polioliol adicional adecuado es un polioliol de recursos renovables que tiene de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 75 a 1000. El polioliol de recursos renovables en esas realizaciones constituye al menos 1% en peso de la mezcla de polioliol. y preferiblemente constituye del 1 al 15% en peso del mismo.

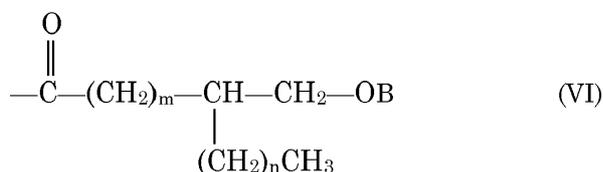
Un "polioliol de recursos renovables", para los propósitos de esta invención, es un polioliol que es, o se produce a partir de, un recurso biológico renovable, como una grasa animal, una grasa vegetal, un material lignocelulósico o un hidrato de carbono como el almidón. Al menos el 50% de la masa del polioliol de recursos renovables debe provenir del recurso biológico renovable. Son útiles varios tipos de polioles de recursos renovables, incluidos los descritos en Ionescu, Chemistry and Technology of Polyld for Polyurethanes, Rapra Publishers 2005. Éstos incluyen

1. Aceite de castor;

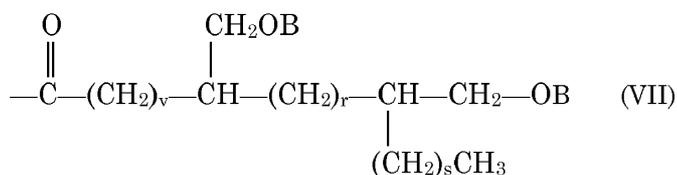
2. Un polioliol que contiene un grupo hidroximetilo como se describe en los documentos WO 2004/096882 y WO 2004/096883. Tales polioles se preparan haciendo reaccionar un ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo que tiene de 12 a 26 átomos de carbono, o un éster de tal ácido graso que contiene un grupo hidroximetilo, con un compuesto iniciador de polioliol o poliamina que tiene un promedio de al menos 2 grupos hidroxilo, amina primaria y/o amina secundaria, de modo que el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo contiene un promedio de al menos 1,3 unidades repetitivas derivadas del éster o ácido graso que contiene grupos hidroximetilo por número total de grupos hidroxilo, amina primaria y amina secundaria en el compuesto iniciador y el poliéster polioliol que contiene hidroximetilo tiene un peso equivalente de al menos 400 hasta 15.000. Tales polioles preferidos tienen la siguiente estructura promedio:



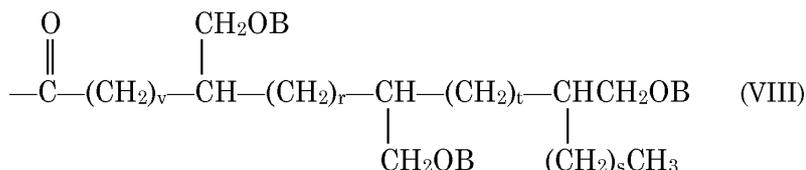
en donde R es el residuo de un compuesto iniciador que tiene n grupos hidroxilo y/o amina primaria o secundaria, donde n es al menos dos; cada X es independientemente -O-, -NH- o -NR'- en el que R 'es un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo o aralquilo sustituido inertemente, p es un número de 1 a n que representa el número promedio de grupos [X-Z] por molécula de poliéster polioliol que contiene hidroximetilo, Z es una cadena lineal o ramificada que contiene uno o más grupos A, siempre que el número promedio de grupos A por molécula sea $\geq 1,3$ veces n, y cada A se seleccione independientemente del grupo que consiste en A1, A2, A3, A4 y A5, siempre que al menos algunos grupos A sean A1, A2 o A3, en donde A1 es:



en donde B es H o un enlace covalente a un átomo de carbono carbonilo de otro grupo A; m es un número mayor que 3, n es mayor o igual que cero y m + n es de 11 a 19; A2 es:



5 en donde B es como se ha definido anteriormente, v es un número mayor que 3, r y s son números mayores que o iguales a cero siendo v + r + s de 10 a 18, A3 es:



en donde B, v, cada r y s son como se ha definido anteriormente, t es un número mayor o igual a cero, y la suma de v, r, s, t es de 10 a 18; A4 es



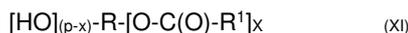
10 donde w es de 10-24, y A5 es



donde R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que está sustituido con al menos un grupo éter cíclico y opcionalmente uno o más grupos hidroxilo u otros grupos éter.

15 3. Un polioli que contiene un grupo amida como se describe en el documento WO 2007/019063. Entre estos se encuentran los compuestos de amida que tienen grupos hidroximetilo, que se describen convenientemente como una amida de (1) un compuesto de amina primaria o secundaria que contiene al menos un grupo hidroxilo con (2) un ácido graso que contiene al menos un grupo hidroximetilo. Este tipo de amida tiene al menos un grupo orgánico sustituido con hidroxilo unido al nitrógeno de la amida. Un grupo hidrocarbonado de C₇₋₂₃ está unido al carbono carbonílico del grupo amida. El grupo hidrocarbonado de C₇₋₂₃ está sustituido en sí mismo con al menos un grupo hidroximetilo. Otros polioles que contienen grupos amida se describen convenientemente como una amida (o éster) de un ácido graso y una amina primaria o secundaria que contiene hidroxilo, en la que el grupo de ácido graso se ha modificado para introducir uno o más grupos (N-hidroxialquilo) aminoalquilo.

25 4. Un éster de ácido graso sustituido con éster hidroxílico como se describe en el documento WO 2007/019051. Los materiales contienen al menos dos tipos diferentes de grupos éster. Un tipo de grupo éster corresponde al producto de reacción del grupo ácido carboxílico de un ácido graso con un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo. El segundo tipo de grupo éster está colgado de la cadena de ácido graso, uniéndose a la cadena de ácido graso a través del átomo -O- del grupo éster. El grupo éster colgante se forma convenientemente epoxidando el ácido graso (en el sitio de insaturación carbono-carbono en la cadena de ácido graso), seguido de reacción con un precursor de hidroxíácido o hidroxíácido. El grupo éster colgante incluye al menos un grupo hidroxilo libre. Estos materiales pueden ser representados por la estructura.



35 en donde R representa el residuo, después de la eliminación de grupos hidroxilo, de un compuesto que tiene p grupos hidroxilo, R¹ representa la porción hidrocarbonada de un ácido graso, y x es un número de 1 a p. p es 2 o más, como se ha discutido anteriormente. Cada enlace -R-O-C(O)- representa un grupo éster del primer tipo discutido anteriormente. Al menos una porción de las cadenas R¹ está sustituida con al menos un grupo éster que contiene hidroxilo, que puede representarse como



en donde R² es un grupo hidrocarbonado que puede estar sustituido inertemente, e y es 1 o más, preferiblemente 1 o 2. El enlace que se muestra a la izquierda de la estructura se une a un átomo de carbono de la cadena de ácido graso.

Los sustituyentes inertes en este contexto son aquellos que no interfieren con la formación del material o su uso en la fabricación de un poliuretano.

5. Un aceite de soja "soplado" como se describe en las solicitudes de patente publicadas de EE.UU. 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488.

5 6. Un aceite vegetal o grasa animal oligomerizado como se describe en el documento WO 06/116456. El aceite o la grasa se oligomeriza mediante la epoxidación de algunos o todos los dobles enlaces carbono-carbono en el material de partida, y luego se lleva a cabo una reacción de apertura del anillo en condiciones que promueven la oligomerización. Algunos grupos de epóxido residual a menudo permanecen en este material. Un material de este tipo que tiene una funcionalidad hidroxilo de aproximadamente 4,4 y un peso molecular de aproximadamente 1100 está disponible de Cargill Inc. con el nombre comercial BiOH.

7. Materiales de celulosa-lignina que contienen hidroxilo.

8. Almidones modificados que contienen hidroxilo.

15 En una realización preferida, el poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano 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 con sorbitol o sacarosa/glicerina. El poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano puede constituir del 10 al 70% del peso de la mezcla de poliol en este caso. Los ejemplos de poliéteres adecuados iniciados con sorbitol o sacarosa/glicerina que se pueden usar incluyen Voranol® 360, Voranol® RN411, Voranol® RN490, Voranol® 370, Voranol® 446, Voranol® 520, Voranol® 550 y Voranol® 482 polioles, todo disponible de Dow Chemical.

20 En otra realización preferida, el poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano se usa en una mezcla de poliol que también contiene 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 con amina puede iniciarse con, por ejemplo, amoníaco, etilendiamina, hexametildiamina, dietanolamina, monoetanolamina, N-metildietanolamina, piperazina, aminoetilpiperazina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, metanolamina, dimetanolamina, tolueno diamina (todos los isómeros) y similares. Los polioles iniciados con etilendiamina y tolueno-diamina son preferidos en este caso. La mezcla de poliol puede contener de 5 a 50% en peso del poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano; del 20 al 70% en peso del poliol no iniciado con amina y del 2 al 20% en peso del otro poliol iniciado con amina. La mezcla de poliol puede contener hasta 15% en peso de otro poliol más, que no se inicia con amina y que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 500, preferiblemente de 200 a 500. Los ejemplos específicos de mezclas de poliol como se acaba de describir incluyen una mezcla de 5 a 50% en peso del poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, de 20 a 70% de un poliéter poliol iniciado con 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 con etilendiamina que tiene un peso equivalente de 100 a 225, y de 0 a 15% en peso de un poliol no iniciado con amina que tiene una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 500.

40 Las mezclas de poliol como se describen pueden prepararse obteniendo los polioles constituyentes individualmente, y luego mezclándolos entre sí. Alternativamente, las mezclas de poliol se pueden preparar formando una mezcla de los respectivos compuestos iniciadores, y luego alcoxilando la mezcla iniciadora para formar la mezcla de poliol directamente. También se pueden usar combinaciones de estos enfoques.

45 La composición formadora de poliuretano contiene al menos un poliisocianato orgánico. 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 2,5 a 3,6 o de 2,6 a 3,3 grupos de isocianato/molécula. El poliisocianato o mezcla de los mismos tiene ventajosamente un peso equivalente de isocianato de 130 a 200. Esto es preferiblemente de 130 a 185 y más preferiblemente de 130 a 170. Esta funcionalidad y valores de peso equivalentes no necesitan aplicarse con respecto a ningún poliisocianato individual en una mezcla, siempre que la mezcla en su conjunto cumpla con estos valores.

50 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), 1,6-diisocianato de hexametileno, tetrametilen-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de hexahidrotolueno, MDI hidrogenado (MDI H₁₂), naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil, 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, polifenilpoliisocianatos de polimetileno, polifenilpoliisocianatos de polimetileno hidrogenados, tolueno-2,4,6-trisocianato y 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato. Los poliisocianatos preferidos son los denominados productos poliméricos de MDI, que son una mezcla de poliisocianatos de polimetileno-polifenileno en MDI monomérico. Los productos MDI poliméricos especialmente adecuados tienen un contenido de MDI libre de 5 a 50%

en peso, más preferiblemente 10 a 40% en peso Tales productos MDI poliméricos están disponibles en The Dow Chemical Company con los nombres comerciales PAPI® y Voranate®.

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

10 También se pueden usar prepolímeros y cuasi prepolímeros (mezclas de prepolímeros con compuestos de poliisocianato sin reaccionar) terminados con isocianato. Estos se preparan haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato orgánico con un polioliol, tal como los polioliol descritos anteriormente. Los métodos adecuados para preparar estos prepolímeros son bien conocidos. Tal 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.

15 El poliisocianato se usa en una cantidad suficiente para proporcionar un índice de isocianato de 80 a 600. El índice de isocianato se calcula como el número de grupos isocianato reactivos proporcionados por el componente de poliisocianato dividido por el número de grupos reactivos con isocianato en la composición formadora de poliuretano. (Incluidos los contenidos en los agentes de expansión reactivos con isocianato como el agua) 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 100 a 150.

20 El agente de expansión utilizado en la composición formadora de poliuretano incluye al menos un agente de expansión físico que es un hidrocarburo, hidrofluorcarburo, hidroclorofluorcarburo, fluorocarburo, dialquileter o dialquileteres sustituidos con flúor, o una mezcla de dos o más de los mismos. Los agentes de soplado de estos tipos incluyen propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobutano, isobuteno, ciclopentano, dimetiléter, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), clorodifluorometano (HCFC-22), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). Se prefieren los agentes de soplado hidrocarbonados e hidrofluorocarbonados. Generalmente se prefiere incluir además agua en la formulación, además del agente de soplado físico.

25 Los agentes de soplado se usan preferiblemente en una cantidad suficiente para que la formulación se cure para formar una espuma que tiene 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 lograr estas densidades, el agente de expansión hidrocarbonado o hidrofluorocarbonado se usa convenientemente en una cantidad que varía de 10 a 40, preferiblemente de 12 a 35, partes en peso por 100 partes en peso de polioliol(s). El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como un gas en expansión. El agua se usa adecuadamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 1,5 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso de polioliol(es).

30 La composición formadora de poliuretano típicamente incluirá al menos un catalizador para la reacción del (de los) polioliol (es) y/o agua con el poliisocianato. Los catalizadores formadores de uretano adecuados incluyen los descritos en la patente de EE.UU. No. 4,390,645 y en el documento WO 02/079340, ambos incorporados aquí como referencia. Los catalizadores representativos incluyen compuestos de amina terciaria y fosfina, quelatos de diversos metales, sales metálicas ácidas de ácidos fuertes; bases fuertes, alcoholatos y fenolatos de varios metales, sales de ácidos orgánicos con una variedad de metales, derivados organometálicos de estaño tetravalente, As trivalente y pentavalente, Sb y Bi y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

35 Generalmente se prefieren los catalizadores de amina terciaria. Entre los catalizadores de amina terciaria se encuentran compuestos de dimetilbencilamina (como Desmorapid® DB de Rhine Chemie), 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), trietilendiamina (como Dabco® 33LV de Air Products), dimetil etil amina, n-etil morfolina, N-alquil dimetilamina tales como compuestos de N-etil N,N-dimetilamina y N-cetil N,N-dimetilamina, N-alquilmorfolina tales como N-etilmorfolina y N-coco morfolina, y similares. Otros catalizadores de aminas terciarias que son útiles incluyen los vendidos 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 vendidos por Huntsman con los nombres comerciales ZR 50 y ZR 70. Además, ciertos polioliol iniciados con aminas se pueden usar aquí como materiales catalizadores, incluidos los descritos en el documento WO 01/58976 A. Se pueden usar mezclas de dos o más de los anteriores.

40 El catalizador se usa en cantidades catalíticamente suficientes. Para los catalizadores de amina terciaria 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 100 partes en peso del (de los) polioliol(es).

55 La composición formadora de poliuretano también contiene preferiblemente al menos un tensioactivo, lo que ayuda a estabilizar las células de la composición a medida que el gas evoluciona para formar burbujas y expandir la espuma. Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen sales de metales alcalinos y de aminas de ácidos grasos, tales como oleato de sodio, estearato de sodio, ricinolatos de sodio, oleato de dietanolamina, estearato de dietanolamina,

- ricinoleato de dietanolamina y similares: sales de aminas y metales alcalinos de ácidos sulfónicos tales como ácido dodecibencenosulfónico y ácido dinaftilmetanodisulfónico; ácido ricinoleico; polímeros o copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos; alquilfenoles oxetilados (tales como Tergitol NP9 y Triton X100, de The Dow Chemical Company); alcoholes grasos oxetilados tales como Tergitol 15-S-9, de The Dow Chemical Company; aceites de parafina; aceite de castor; ésteres de ácido ricinoleico; aceite rojo de pavo; aceite de cacahuete; parafinas alcoholes grasos; dimetilpolisiloxanos y acrilatos oligoméricos con grupos secundarios de polioxialquileno y fluoroalcano. Estos tensioactivos se usan generalmente en una cantidad de 0,01 a 6 partes en peso en base a 100 partes en peso del poliol.
- Los tensioactivos de organosilicona son generalmente tipos preferidos. Una amplia variedad de estos tensioactivos de organosilicona están disponibles comercialmente, incluidos los vendidos por Goldschmidt con el nombre Tegostab® (como los tensioactivos Tegostab B-8462, B8427, B8433 y B-8404), los vendidos por OSi Specialties con el nombre Niaux® (como los tensioactivos Niaux® L6900 y L6988), así como diversos productos tensioactivos disponibles comercialmente de Air Products and Chemicals, 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, estabilizadores 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 carbón.
- Los ejemplos de estabilizadores UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutil tiocarbamato de zinc, 2,6-ditertiario butil catecol, hidroxibenzofenonas, aminas 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 50% del peso total de la formulación de poliuretano.
- 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 sub-combinación de los mismos) excepto el poliisocianato se pueden mezclar previamente en una composición de poliol formulada si se desea, que luego se mezcla con el poliisocianato cuando se prepara la espuma. Los componentes pueden precalentarse 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 llamadas aplicaciones 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 conjunto. 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 un paso y luego ensamblarse en un paso de fabricación por separado. Los procesos de vertido en el lugar se utilizan comúnmente para fabricar productos de electrodomésticos como refrigeradores, congeladores y refrigeradores y productos similares que tienen paredes que contienen espuma de aislamiento térmico. La presencia del poliol iniciado con amina en la composición formadora de poliuretano tiende a proporcionar a la formulación un buen flujo y tiempos de desmoldeo cortos, mientras que al mismo tiempo produce una espuma de bajo factor k.
- Las paredes de los electrodomésticos, como refrigeradores, congeladores y neveras, se aíslan de manera más conveniente de acuerdo con la invención al ensamblar primero una cubierta exterior y un revestimiento interior juntos de modo que se forme una cavidad entre la carcasa y el revestimiento. La cavidad define el espacio a aislar, así como las dimensiones y la forma de la espuma que se produce. Típicamente, la cubierta y el revestimiento están unidos de alguna manera, 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 pueden sostenerse o mantenerse en las posiciones relativas correctas utilizando una plantilla u otro aparato. Se proporcionan una o más entradas a la cavidad, a través de las cuales se puede introducir la formulación de espuma. Por lo general, 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 la formulación de espuma se expande.
- Los materiales de construcción de la cubierta y el revestimiento 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 como el acero se usan comúnmente como cubierta, particularmente en electrodomésticos más grandes como congeladores o refrigeradores. Los plásticos como los policarbonatos, el

polipropileno, las resinas de polietileno estireno acrilonitrilo, las resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o el poliestireno de alto impacto se usan con mayor frecuencia en aparatos más pequeños (como neveras) o en los que el peso bajo es importante. El revestimiento puede ser un metal, pero es más típicamente un plástico como se acaba de describir.

5 La formulación de espuma se introduce luego en la cavidad. Los diversos componentes de la formulación de espuma se mezclan y la mezcla se introduce rápidamente en la cavidad, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es común mezclar previamente el(los) polioliol(es) junto con el agua y el agente de soplado (y a menudo también el catalizador y/o el tensioactivo) para producir un polioliol formulado. El polioliol formulado puede almacenarse hasta que sea hora de preparar la espuma, momento en el que se mezcla con el poliisocianato y se introduce en la cavidad. Por
10 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 realizar una o ambas de estas etapas si se desea. La cubierta y el revestimiento 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 cubierta y/o el revestimiento se pueden calentar un poco (como hasta 50 °C y más típicamente 35-40 °C) para reducir este efecto de disipación de calor o impulsar el curado.
15

Se introduce suficiente formulación de espuma de modo que, después de que se ha expandido, la espuma resultante llena las porciones de la cavidad donde se desea la espuma. Más típicamente, esencialmente toda la cavidad está llena de espuma. En general, se prefiere "sobrerrellenar" la cavidad ligeramente, introduciendo más de la formulación de espuma de la mínimamente necesaria para llenar la cavidad, aumentando así ligeramente la densidad de la
20 espuma. El sobrerrellenado proporciona beneficios tales como una mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el período posterior al desmoldeo. En general, la cavidad está sobrerrellenada en un 4 a 20% en peso. La densidad de espuma final para la mayoría de las aplicaciones de electrodomésticos está preferiblemente en el intervalo de 28 a 40 kg/m³.

Después de que la formulación de espuma se haya expandido y curado lo suficiente como para ser dimensionalmente estable, el conjunto resultante puede ser "desmoldeado" retirándolo de la plantilla u otro soporte que se use para
25 mantener la cubierta y el revestimiento 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 fabricar 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 Brett "jumbo" de 28 litros recubierto con agente de liberación se acondiciona a una temperatura de 45 °C. Se inyectan 896 g ± 4 g de una formulación de
30 espuma en el molde para obtener 32 kg/m³ espuma de densidad. 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, 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 curada adecuadamente.
35 Una expansión posterior al desmoldeo de no más de 4 mm en este ensayo generalmente indica que la espuma se ha curado adecuadamente. El ensayo se puede repetir si es necesario usando diferentes tiempos de curado para determinar, para una formulación específica, el tiempo de desmoldeo que es necesario para obtener un curado adecuada. Con esta invención a menudo se obtiene un tiempo de desmoldeo de no más de 6 minutos.

Como se ha mencionado, el flujo es otro atributo importante de la formulación de espuma. Para los fines de esta
40 invención, el flujo se evalúa usando un molde rectangular "Brett", que tiene dimensiones de 200 cm X 20 cm X 5 cm (~6'6" X 8" X 2 "). La composición formadora de poliuretano se forma, e inmediatamente se inyecta en el molde Brett, que está orientado verticalmente (es decir, orientado en dirección vertical de 200 cm) y precalentado a 45 ± 5 °C. Se permite a la composición que se expanda contra su propio peso y se cure dentro del molde. La cantidad de composición formadora de poliuretano se selecciona de tal manera que la espuma resultante solo llena el molde. La
45 densidad de la espuma resultante se mide y compara con la densidad de una espuma de aumento libre hecha de la misma formulación (inyectando la formulación en una bolsa de plástico o caja de cartón abierta donde pueda expandirse libremente vertical y horizontalmente contra la presión atmosférica). La relación entre la densidad de la espuma del molde Brett y la densidad de elevación libre se considera que representa el "índice de flujo" de la formulación. Con esta invención, los valores del índice de flujo están típicamente por debajo de 1,8, y son preferiblemente de 1,2 a 1,5.
50

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

Si se desea, el proceso de la invención se puede practicar junto con los métodos de inyección asistida por vacío (VAI) descritos, por ejemplo, en el documento WO 07/058793, en el que la mezcla de reacción se inyecta en una cavidad de molde cerrada que está a una presión reducida. En el proceso VAI, la presión del molde se reduce de 30 a 95 kPa (300 a 950 mbar), preferiblemente de 40 a 90 kPa (400 a 900 mbar) e incluso más preferiblemente de 50 a 85 kPa
60

(500 a 850 mbar), antes o inmediatamente después de que la composición formadora de espuma se cargue en el molde. Además, el factor de empaquetamiento (relación de la densidad de la espuma moldeada dividida por su densidad de elevación libre) debe ser de 1,03 a 1,9.

5 Una viscosidad de formulación más alta a menudo es beneficiosa en el proceso VAI, ya que la viscosidad más alta ayuda a evitar que las células se rompan y colapsen hasta que la formulación de espuma se haya curado. Por lo tanto, se prefiere un polioliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano de acuerdo con la invención que tenga una viscosidad de al menos 10.000 cps a 50°C. El polioliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano tiene más preferiblemente una viscosidad de al menos 25.000 o al menos 40.000 a 50°C. La viscosidad del polioliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano puede ser tan alta como 100.000 cps a 50 °C.

10 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.

Ejemplo 1

15 Se añaden 12,8 moles de una mezcla de 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano a un recipiente de reacción bajo nitrógeno. El recipiente y su contenido se calientan a 140 °C, y se alimentan 38,9 moles de óxido de propileno. La mezcla de reacción se deja digerir a 140 °C durante 30 minutos, momento en el que se añade una disolución de hidróxido de potasio al 45% en peso. Luego se elimina el agua al vacío y se alimentan al reactor 32,6 moles de óxido de propileno. La mezcla de reacción se deja digerir nuevamente durante una hora a 140 °C, después de lo cual se añade una disolución de ácido acético. El producto polioliol tiene un índice de hidroxilo de 433 mg de KOH/g y una viscosidad de 11,800 cps a 50 °C.

20 Ejemplo 2

25 La espuma rígida de poliuretano se produce a partir de los componentes descritos en la Tabla 1. El procesamiento de la espuma se realiza usando una máquina de alta presión CS-50 de alta tecnología operada con un rendimiento de 175-225 g/s. La formulación de espuma se inyecta en una bolsa (para medir la densidad de elevación libre) y en un molde vertical de Brett que se precalienta a 45 °C. Las temperaturas de los componentes antes de mezclar son ~21 °C.

Tabla 1

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

¹Un poli (óxido de propileno) funcional 6.0 que tiene un índice de hidroxilo de 482, disponible comercialmente como polioliol Voranol® RN 482 de Dow Chemical. ²Un poli (óxido de propileno) iniciado con etilendiamina que tiene un índice de hidroxilo de 500. ³Un poli (óxido de propileno) diol que tiene un peso molecular de aproximadamente 400. ⁴MDI polimérico Voranate™ M229, disponible de Dow Chemical.

30 La composición tiene un tiempo de crema de 3,5 segundos, un tiempo de gel de 39 segundos, un tiempo sin pegajosidad de 60 segundos. La densidad de subida libre es 23,47 kg/m³, y la densidad mínima de llenado es de 30,65 kg/m³. El índice de flujo es por lo tanto 1,306. La espuma tiene una resistencia a la compresión promedio de 140,15 kPa.

El factor K se mide en muestras de 8 "X 1" X 1 "(20 X 2,5 X 2,5 cm) utilizando un dispositivo Laser Comp Fox 200, con una temperatura de placa fría superior de -3 °C y una temperatura de placa caliente inferior de 23 °C, y se encontró que era 19,49 mW/m²·K.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una espuma rígida de poliuretano, que comprende
- a) formar una mezcla reactiva que contiene al menos
- 5 1) un poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio mayor que 3,0 y hasta 4,0, siendo el poliol un producto de reacción de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄ con un compuesto iniciador de 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano o con una mezcla de 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano ; o una mezcla de dichos polioles iniciados con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con al menos otro poliol, siempre que dicha mezcla contenga al menos 5% en peso de poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis (aminometil)ciclohexano;
- 10 2) al menos un agente de soplado físico de hidrocarburo, hidrofluorcarburo, hidroclorofluorcarburo, fluorocarburo, dialquil éter o dialquil éter sustituido con flúor; y
- 3) al menos un poliisocianato; y
- b) expandir y curar la mezcla reactiva para formar una espuma rígida de poliuretano.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla reactiva contiene además agua.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el poliol iniciado con 1,3 o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano tiene una funcionalidad hidroxilo de 3,7 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 130.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el óxido de alquileo es óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 4, en donde la mezcla de reacción contiene una mezcla del poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y al menos otro poliol.
6. El proceso de la reivindicación 5, en donde la mezcla de reacción contiene una mezcla del poliol iniciado con 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y al menos un poliéter-poliol que tiene una funcionalidad hidroxilo de 4,5 a 7 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la mezcla de reacción contiene además al menos un poliol iniciado con amina diferente que tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de 2,0 a 4,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 225.
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que la mezcla de reacción contiene además un poliol no iniciado con amina que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 500.