(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 841 988**

(51) Int. CI.:

C08G 18/42 (2006.01)
C08G 63/668 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2012 PCT/EP2012/067641**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053555**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2012 E 12756473 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2020 EP 2766406**

(54) Título: **Polioles poliéster-poliéter híbridos para una expansión del desmoldo en espumas rígidas de poliuretanos mejorada**

(30) Prioridad:

14.10.2011 IT MI20111869

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

JIMENEZ, JORGE;
SHUTOV, PAVEL L.;
FELSTED, WILLIAM N., II;
ROSE, MELISSA M. y
MICHELETTI, DAVIDE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Polioles poliéster-poliéter híbridos para una expansión del desmoldo en espumas rígidas de poliuretanos mejorada

La presente invención se refiere en general a ciertos polioles poliéster-poliéter adecuados para mezclar con otros polioles u otros materiales mutuamente compatibles con los polioles poliéster-poliéter para conseguir productos de poliuretanos.

Antecedentes de la invención

Es bien conocido el uso de un poliol en la preparación de poliuretanos mediante la reacción del poliol con un poliisocianato en presencia de un catalizador y opcionalmente otros ingredientes. Los polioles poliéster aromáticos son un tipo de poliol ampliamente utilizado en la fabricación de espumas y resinas de poliuretanos y poliuretano-poliisocianuratos.

Los polioles poliéster aromáticos son atractivos para fabricar productos de poliuretanos, ya que tienden a ser de bajo costo y son adaptables para muchas aplicaciones de uso final donde los productos tienen buenas propiedades. Una clase de polioles poliéster aromáticos ampliamente utilizada es un poliol producido por esterificación de ácido ftálico o anhídrido del ácido ftálico con un alcohol polihídrico alifático, por ejemplo, dietilenglicol. Este tipo de poliol poliéster es capaz de reaccionar con isocianatos orgánicos para producir, por ejemplo, recubrimientos, adhesivos, selladores y elastómeros ("materiales CASE"), que pueden tener excelentes características, tales como resistencia a la tracción, adherencia y resistencia a la abrasión. Dichos polioles poliéster aromáticos también se pueden usar en formulaciones para la producción de espumas rígidas de poliuretanos o poliisocianuratos.

Un problema que se encuentra generalmente cuando se usan polioles poliéster aromáticos es que generalmente tienen una funcionalidad baja, es decir, una funcionalidad cercana a 2. Esta funcionalidad baja generalmente tiene un impacto negativo en la resistencia a la compresión y a la compresión antes de la manipulación. Para aumentar la funcionalidad del poliol poliéster pueden usarse polioles de alta funcionalidad tales como glicerina o pentaeritritol. Sin embargo, esta mayor funcionalidad se produce típicamente a expensas de un aumento significativo de la viscosidad.

Con un mayor énfasis en el uso de agentes de expansión que no reducen el ozono, tales como los hidrocarburos, un inconveniente adicional de los polioles poliéster de base aromática en las formulaciones es que generalmente conducen a una baja compatibilidad con los hidrocarburos. Los esfuerzos para aumentar la compatibilidad con los hidrocarburos incluyen modificaciones del poliéster tales como la incorporación de ácidos grasos. Si bien la incorporación de ácidos grasos en el poliéster conduce a mejoras significativas en la compatibilidad, tales modificaciones se producen típicamente a expensas de la funcionalidad del poliéster o del retardo de la llama.

Polioles poliéster-éter basados en anhídrido ftálico, dietilenglicol y óxido de propileno se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 6.569.352 y 6.855.844. Los polioles poliéster-éter producidos se obtienen por alcoxilación de polioles poliéster en los que se obtiene 55-80% en peso del poliéster-éter a partir de óxido de propileno. Se informa que estos polioles poliéster-éter mejoran la solubilidad y la compatibilidad con mezclas de polioles poliéter y/o poliéster. Sin embargo, estos materiales tienen un índice de hidroxilo y una funcionalidad más bajos que los deseados para aplicaciones de espumas rígidas. El documento US 3 455 886 A describe polioles poliéter-poliéster que son especialmente adecuados para su uso en la fabricación de espumas de poliuretanos, particularmente espumas rígidas o semirrígidas. En el ejemplo 3, se describe la preparación de un poliol poliéter-poliéster a partir de glicerol (peso molecular 92), anhídrido ftálico y óxido de propileno: en una primera etapa que ocurre a 130°C, el glicerol se hace reaccionar con el anhídrido ftálico para formar un semi-éster. A continuación, se añade óxido de propileno para propoxilar el semi-éster. Se obtiene un poliol poliéter-poliéster de índice OH 215.

Por tanto, existe la necesidad de polioles que contengan grupos aromáticos adecuados para aplicaciones de espumas rígidas donde los polioles tengan buena compatibilidad con los hidrocarburos y una funcionalidad superior a 2, que sean económicamente producidos y se puedan convertir en espumas celulares que tengan excelentes propiedades.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una clase de polioles poliéster-poliéter aromáticos que tienen una funcionalidad media de al menos 2,7, producidos mezclando anhídrido ftálico con un alcohol trifuncional en condiciones para formar un semi-éster de anhídrido ftálico seguido de alcoxilación del semi-éster para producir un poliol poliéster-poliéter. En un aspecto, la invención se refiere a un poliol poliéster-poliéter producido mediante las etapas de mezclar:

1) Anhídrido ftálico con un alcohol que tiene una funcionalidad nominal de 3 y un peso molecular de 90 a 500 en condiciones para formar un semi-éster de anhídrido ftálico; y

2) Alcoxilar el semi-éster formado en la etapa 1 para formar un poliol poliéster-poliéter que tiene un índice de hidroxilo de 200 a 350;

En donde el alcohol es un poliol poliéter que contiene al menos 70 por ciento en peso de polioxipropileno;

En donde el resto de la mezcla es al menos un segundo poliol en donde el segundo poliol es un poliol poliéter, un

poliol poliéster o una combinación de los mismos que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 2.000.

En una realización adicional, la relación molar de anhídrido a polialcohol en la etapa 1 anterior es de 1:1 a 1:1,5. En otra realización, el mezclado en la etapa 1 se realiza a una temperatura de 90ºC a 140ºC.

En otra realización, la invención es un poliol poliéster-poliéter producido mediante las etapas que consisten esencialmente en las etapas 1 y 2 dadas anteriormente.

La invención también se refiere a métodos para preparar tales polioles poliéster-poliéter. En una realización adicional, la invención es una espuma de poliuretano celular fabricada usando tales polioles poliéster-poliéter.

Los polioles poliéster-poliéter se pueden usar en mezclas de polioles, particularmente en formulaciones de polioles para fabricar espumas rígidas para electrodomésticos. Dichas mezclas comprenden de 10 a 40 por ciento en peso de un poliol poliéster-poliéter como se describió anteriormente y el resto es al menos un segundo poliol en donde el segundo poliol es un poliol poliéter, un poliol poliéster o una combinación de los mismos que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 2000.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un sistema de reacción para la producción de una espuma rígida que comprende una composición de poliol que comprende:

1) Un componente poliol que comprende de 10 a 40 por ciento en peso de un poliol que es el producto de reacción de

A) Anhídrido ftálico

B) Un alcohol trifuncional que tiene un peso molecular de 90 a 500, en el que el alcohol es un poliol poliéter que contiene al menos 70 por ciento en peso de polioxipropileno;

C) Un epóxido,

En donde A y B están presentes en una relación molar de 1:1 a 1:1,5, y C está presente en la reacción en una cantidad para dar un poliol poliéster-poliéter con un índice de hidroxilo de 200 a 350;

2) Un poliisocianato, y

3) Opcionalmente, aditivos y componentes auxiliares conocidos per se. Dichos aditivos o componentes auxiliares opcionales se seleccionan de los grupos que consisten en colorantes, pigmentos, agentes de desmoldeo internos, agentes de soplado físicos, agentes de soplado químicos, agentes ignífugos, cargas, refuerzos, plastificantes, supresores de humo, fragancias, agentes antiestáticos, biocidas, antioxidantes, estabilizadores contra la luz, promotores de adherencia y combinación de éstos.

En un aspecto adicional, los polioles poliéster de la presente invención comprenden del 10 al 40 por ciento en peso de una mezcla de poliol en un sistema de reacción para producir una espuma rígida.

En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para preparar una espuma rígida de poliuretano, que comprende:

a) Formar una mezcla reactiva que contenga al menos

1) Un componente poliol que comprende de 10 a 40 por ciento en peso de un poliol poliéster-poliéter como se describió anteriormente

2) Un poliisocianato,

3) Al menos un agente de expansión físico tipo hidrocarburo, hidrofluorocarburo, hidroclorofluorocarburo, fluorocarburo, dialquil éter, hidrofluoroolefina (HFO), hidroclorofluoroolefina (HCFO), dialquil éter sustituido con flúor; y

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

Descripción detallada de la realización preferida

Los polioles poliéster-poliéter aromáticos de la presente invención se preparan a partir de una mezcla de reacción que comprende al menos: A) anhídrido ftálico; B) al menos un alcohol que tiene una funcionalidad nominal de 3 y un peso molecular de 90 a 500; y C) al menos un epóxido. Se encontró que los poliésteres de la presente invención pueden usarse para producir espumas de poliuretano que tienen buena resistencia a la manipulación. También se encontró que tales polioles poliéster-poliéter tienen buena compatibilidad con otros polioles de poliéter y con agentes de expansión físicos, tales como los agentes de expansión tipo hidrocarburos. La expresión "resistencia a la manipulación" denota la integridad básica y la resistencia de la espuma en el desmoldeo, también denominada expansión por desmoldeo.

El componente aromático (componente A) del presente poliol poliéster-poliéter se deriva principalmente de anhídrido ftálico. El anhídrido ftálico está disponible comercialmente en forma de escamas o fundido.

El componente poliol alcohol (Componente B) que tiene una funcionalidad nominal de 3 es generalmente un alcohol alifático ramificado o un poliol poliéter. Los ejemplos de alcoholes alifáticos ramificados incluyen glicerina y trimetilolpropano. El poliol poliéter para el Componente B incluye los obtenidos por alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (iniciadores) con un óxido de alquileno (epóxido) de C_2 a C_4, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de tetrametileno o una combinación de dos o más de los mismos. El poliol poliéter generalmente contendrá más que 70% en peso de unidades de oxialquileno derivadas de unidades de óxido de propileno (PO) y preferiblemente al menos 75% en peso de unidades de oxialquileno derivadas de PO. En otras realizaciones, el poliol contendrá más que 80% en peso de unidades de oxialquileno derivadas de PO y en una realización adicional, el 85% en peso o más de las unidades de oxialquileno se derivarán de PO. En algunas realizaciones, el óxido de propileno será el único óxido de alquileno usado en la producción del poliol. Cuando se usa un óxido de alquileno distinto de PO, se prefiere que el óxido de alquileno adicional, tal como óxido de etileno u butileno, se alimente como una co-alimentación con el PO o se alimente como un bloque interno. La catálisis para esta polimerización de óxidos de alquileno puede ser aniónica o catiónica, con catalizadores tales como hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, trifluoruro de boro o un catalizador tipo complejo doble de cianuro (DMC) tal como hexacianocobaltato de zinc o un compuesto de fosfazenio cuaternario. En el caso de catalizadores alcalinos, estos catalizadores alcalinos se eliminan preferiblemente del poliol al final de la producción mediante una etapa de acabado adecuada, tal como coalescencia, separación con silicato de magnesio o neutralización con un ácido.

El poliol basado en poli(óxido de propileno) tiene generalmente un peso molecular de 200 a 500. En una realización, el peso molecular es 220 o más. En una realización adicional, el peso molecular es menor que 400, o incluso menor que 300.

Los iniciadores para la producción del componente poliéter B tienen una funcionalidad de 3; es decir, contienen 3 hidrógenos activos. Como se usa en este documento, a menos que se indique lo contrario, la funcionalidad se refiere a la funcionalidad nominal. Los ejemplos no limitantes de tales iniciadores incluyen, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano. La relación molar del Componente A al Componente B es generalmente de 1:1 a 1:1,5. En una realización adicional, la relación molar es de 1:1 a 1:1,3. En otra realización, la relación molar es de 1:1 a 1:1,25.

Para minimizar la transesterificación entre los componentes A y B y promover la formación del semi-éster, las condiciones para la reacción pueden incluir generalmente una temperatura que varía de 80ºC a 150ºC. Más deseablemente, la temperatura puede variar entre 90ºC y 140ºC, y en determinadas realizaciones particulares, pero no limitantes, puede variar entre 100ºC y 135ºC. La presión puede variar de 0,3 bares absolutos (bara) a 6 bares absolutos (30 a 600 kPa) y más deseablemente de 1 bar absoluto a 4 bares absolutos (100 a 400 kPa), y puede incluir presión parcial de epóxido, nitrógeno y opcionalmente disolvente. El tiempo de reacción puede variar de 1 hora (h) a 24 h, y más deseablemente de 2 a 12 h, y lo más deseablemente de 2 a 6 h.

Puede incluirse un disolvente que sea inerte para los reactivos y el producto, tal como tolueno o xileno, para facilitar el contacto entre los reactivos, pero puede que no sea necesario dependiendo de la selección de materiales de partida. Cuando se incluye, la cantidad de tal disolvente se minimiza deseablemente y puede variar entre el 10 y el 50 por ciento (%), más deseablemente entre el 25 y el 35%, basado en el peso total del componente que contiene grupos carboxilo (semi-éster). Un disolvente que no sea inerte para los reactivos y/o el producto en las condiciones de reacción, tal como tetrahidrofurano (THF), puede copolimerizarse con el epóxido e incorporarse en las cadenas de poliéster-poliéter en crecimiento.

Después de la formación del semi-éster, la alcoxilación de los semi-ésteres a partir de polioles poliéster-poliéter puede realizarse en el mismo reactor mediante la adición de un óxido de alquileno. Mientras que cualquier combinación del óxido de alquileno de C_2 a C_4 descrito anteriormente puede usarse para la producción de espumas rígidas, para las propiedades de reacción y las propiedades de la espuma final, la alimentación de óxido de alquileno generalmente contendrá 70% en peso o más de unidades de óxido de propileno (PO). Preferiblemente, la alimentación contendrá al menos un 75% en peso de PO. En otras realizaciones, la alimentación contendrá más que 80% en peso de PO y en una realización adicional, el 85% en peso o más de PO. En algunas realizaciones, el óxido de propileno será el único óxido de alquileno usado en la producción del poliol poliéster-poliéter. Cuando se usa un óxido de alquileno distinto de PO, se prefiere que el óxido de alquileno adicional, tal como óxido de etileno u butileno, se alimente como una co-alimentación con el PO o se alimente como un bloque interno.

Esta polimerización se puede realizar de forma autocatalítica (debido a la presencia de grupos ácidos en el semi-éster) o con la ayuda de catalizadores tales como un catalizador tipo complejo doble de cianuro (DMC), tal como hexacianocobaltato de zinc, un compuesto de fosfazenio cuaternario, catalizadores tipo amina o catalizadores tipo superácidos.

En una realización, la alcoxilación se realiza en presencia de un catalizador superácido. Los catalizadores tipo superácidos son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, véanse las Patentes de EE.UU. 6.989.432 y 5.304.688. Los métodos para medir la superacidez y la definición de un superácido como se usa en este documento se proporcionan en la Patente de EE.UU. 5.304.688. Los catalizadores tipo superácidos adecuados

incluyen, pero no se limitan a, ácidos sulfónicos fluorados, por ejemplo, ácido mágico (FSO_3H-SbF_5) y ácido fluorosulfónico (HSO_3F), ácido trifluorometanosulfónico (tríflico) (HSO_3CF_3), otros ácidos perfluoroalquilsulfónicos, ácido fluoroantimónico ($HSbF_6$), carborano tipo superácido ($HCHB_{11}C_{111}$), ácido perclórico ($HClO_4$), ácido tetrafluorobórico (HBF_4), ácido hexafluorofosfórico (HPF_6), trifluoruro de boro (BF_3), pentafluoruro de antimonio (SbF_5), pentafluoruro de fósforo (PF_5), un oxihidróxido de metal sulfatado, un oxisilicato de metal sulfatado, un óxido de metal superácido, ácidos Lewis o Brønsted soportados, y varias zeolitas y catalizadores ácidos heterogéneos, polímeros de intercambio iónico perfluorados (PFIEP), tales como los productos NAFION™ PFIEP, una familia de polímeros de ácidos sulfónicos perfluorados (disponible comercialmente de El du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (en adelante, DuPont)), o una mezcla de los mismos.

Los superácidos particularmente adecuados para su uso en la presente invención son los superácidos próticos. Los superácidos próticos disponibles comercialmente incluyen ácido trifluorometanosulfónico (CF_3SO_3H), también conocido como ácido tríflico, ácido fluorosulfónico (FSO_3H) y ácido fluoroantimónico, todos los cuales son al menos mil veces más fuertes que el ácido sulfúrico. Los superácidos próticos más fuertes se preparan mediante la combinación de dos componentes, un ácido de Lewis fuerte y un ácido de Brønsted fuerte. Si se usa, el superácido prótico puede usarse solo, es decir, sin otro catalizador (por ejemplo, para el acabado de un lote que contiene óxido de alquileno sin reaccionar), o como único catalizador en una de las etapas sintéticas en una síntesis de múltiples etapas, o puede ser usado en combinación con uno o ambos catalizadores de cianuro de metal doble y/o un catalizador tipo amina terciaria.

Un superácido prótico preferido es el ácido trifluorometanosulfónico.

La cantidad preferida de superácido a usar depende de muchos factores, que incluyen la velocidad de reacción deseada, el tipo de poliéter y ácido carboxílico usados, el tipo de catalizador, la temperatura de reacción y otras consideraciones. Preferiblemente, si se usa en la presente invención, el superácido se usa catalíticamente en un intervalo de 10 ppm a 1000 ppm, basado en el peso del poliol poliéster-poliéter final. En una realización adicional está presente en una cantidad por debajo de 500 ppm, preferiblemente por debajo de 200 ppm. En alguna realización, la cantidad de catalizador superácido estará por debajo de 50 ppm, o incluso por debajo de 25 ppm, basada en el peso del poliol poliéster-poliéter final. En algunas realizaciones, el superácido se usa a una concentración catalítica entre 10 y 20 ppm, basada en el peso del poliol poliéster-poliéter. La concentración de superácido empleada puede verse afectada por la concentración de impurezas básicas y/o por la concentración del catalizador DMC opcional y/o por la concentración de catalizador tipo amina terciaria, contenida en el poliol poliéster-poliéter.

También se pueden usar en la presente invención sales metálicas de superácidos próticos. Tales sales se derivan generalmente de los superácidos próticos descritos anteriormente como adecuados para su uso en el procedimiento. Se pueden usar mezclas de superácidos próticos fuertes y sales metálicas de los ácidos. Las sales metálicas preferidas útiles como catalizadores para el procedimiento de la invención son las sales metálicas de ácido tríflico, ácido fluorosulfónico y ácido fluoroantimónico. Se prefieren particularmente las sales de triflato.

Las sales metálicas preferidas incluyen sales metálicas de superácidos próticos en los que el metal se selecciona del Grupo 1IB, Grupo IB, Grupo IIIA, Grupo IVA, Grupo VA y Grupo VIII. Así, el metal puede ser, por ejemplo, zinc, cobre, aluminio, estaño, antimonio, bismuto, hierro, níquel.

Las sales metálicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, triflato de zinc, triflato de cobre (II), triflato de aluminio, triflato de estaño (II) y similares. Se pueden utilizar mezclas de sales metálicas. Alternativamente, se puede usar un triflato de un metal pesado, tal como por ejemplo un triflato de cobalto, níquel, circonio, estaño o un triflato de tetra-alquilamonio, véase, por ejemplo, el documento USP 4.543.430.

Al igual que con los catalizadores tipo superácidos próticos, la cantidad de sal metálica de un catalizador superácido que se va a utilizar depende de muchos factores como se describió anteriormente y, por tanto, estará presente en una cantidad como se describió para los superácidos. Una sal metálica preferida de un superácido prótico es triflato de aluminio.

La cantidad de óxido de alquileno añadido al semi-éster será generalmente una cantidad para producir un poliéster-poliéter que tenga un índice de hidroxilo de 200 a 350. En una realización adicional, el índice de hidroxilo será de más que 220 y menos que 330.

Esta puesta en contacto del producto de reacción de la etapa 1 con un epóxido se puede realizar en cualquier reactor de alcoxilación estándar. Tal puede diseñarse para permitir un procesamiento discontinuo, semicontinuo o continuo y, por tanto, contiene deseablemente al menos uno, y en algunas realizaciones dos, medios de alimentación y dosificación, además de un medio para añadir un catalizador nuevo. Un medio de agitación o mezclado, con el fin de maximizar el contacto entre el catalizador, el componente que contiene grupos carboxilo y el agente de alcoxilación (es decir, el componente epóxido), tal como un agitador, impulsores, capacidad de rotación (p. ej., un mezclador rotatorio) y deseablemente se incluye un motor. Finalmente, la capacidad de control de temperatura y presión es deseable con el fin de facilitar y maximizar la alcoxilación para un rendimiento y calidad óptimos del poliéster-poliéter híbrido final.

Las condiciones para la reacción pueden incluir generalmente una temperatura en el intervalo de 80ºC a 150ºC. Más deseablemente, la temperatura puede variar entre 90ºC y 140ºC y, en determinadas realizaciones particulares, pero

no limitantes, puede variar entre 110ºC y 130ºC. La presión puede variar de 0,3 bares absolutos (bara) a 6 bares absolutos (30 a 600 kPa) y más deseablemente de 1 bar absoluto a 4 bares absolutos (100 a 400 kPa), y puede incluir presión parcial de epóxido, nitrógeno y opcionalmente disolvente. El tiempo de reacción puede variar de 1 hora (h) a 24 h, y más deseablemente de 2 a 12 h, y lo más deseablemente de 2 a 6 h.

En una realización, el procedimiento de la presente invención puede comprender una etapa de extracción a vacío para separar, por ejemplo, cualquier componente epóxido sin reaccionar y/u otros compuestos volátiles. En otra realización en la que no se usa catalizador y/o solo se usa una catálisis con aminas, se prefiere una etapa de extracción a vacío. En otra realización más, cuando en el procedimiento de la presente invención se usa un catalizador superácido solo, o junto con uno o más catalizadores, opcionalmente se puede incluir una etapa de neutralización. Por ejemplo, cuando se usa un catalizador superácido, se puede añadir una cantidad equimolar de KOH, K_2CO_3, otra sal básica, una amina o similares para neutralizar el superácido. En general, en el procedimiento de la presente invención se prefiere utilizar una etapa de acabado a vacío. Además, si se usa un catalizador superácido, se prefiere una etapa de neutralización que comprende la adición de una cantidad equimolar de una base.

En base a los componentes en la fabricación del poliéster-poliéter, el poliéster-poliéter tendrá una funcionalidad de 2,7 a 3. Preferiblemente, el poliéster-poliéter tendrá una funcionalidad nominal de 3.

La viscosidad del poliol poliéster-poliéter resultante es generalmente menor que 40.000 mPa*s a 25ºC medida mediante la norma UNI EN ISO 3219. En una realización adicional, la viscosidad del poliol poliéster es menor que 30.000 mPa*s. Aunque es deseable tener un poliol con una viscosidad lo más baja posible, debido a limitaciones químicas prácticas y aplicaciones de uso final, la viscosidad del poliol será generalmente superior a 5.000 mPa*s.

Los polioles poliésteres-poliéter de la presente invención se pueden usar como parte de una formulación de poliol para preparar diversos productos de poliuretanos. El poliol, también denominado componente reactivo con isocianatos, junto con un componente isocianato, constituyen un sistema para producir un poliuretano. Los polioles poliéster-poliéter se pueden usar como parte de una formulación para fabricar un poliuretano y son particularmente aplicables en formulaciones para producir una espuma rígida.

Los polioles poliéster-poliéter de la presente invención se pueden utilizar solos o se pueden mezclar con otros polioles conocidos para producir mezclas de polioles. Dependiendo de la aplicación, el poliol poliéster-poliéter variará generalmente de 10 a 40% en peso de la formulación de poliol total. En las formulaciones de aislamiento de electrodomésticos para aplicaciones de espumas rígidas, el poliol poliéster-poliéter será generalmente 40 por ciento en peso o menos de la mezcla de poliol.

Los polioles representativos incluyen poliéter polioles, polioles poliéster, resinas de acetal polihidroxi terminadas y aminas terminadas en hidroxilo. Los polioles alternativos que pueden usarse incluyen polioles basados en poli(carbonato de alquileno) y polioles basados en polifosfatos. Se prefieren polioles poliéter o poliéster. Los polioles poliéter preparados añadiendo un óxido de alquileno, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una combinación de los mismos, a un iniciador que tiene de 2 a 8 átomos de hidrógeno activos. La funcionalidad del o de los polioles usados en una formulación dependerá de la aplicación de uso final como conocen los expertos en la técnica. Tales polioles tienen ventajosamente una funcionalidad de al menos 2, preferiblemente 3, y hasta 8, preferiblemente hasta 6, átomos de hidrógeno activo por molécula. Los polioles usados para espumas rígidas generalmente tienen un índice de hidroxilo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1200 y más preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 800. En ciertas aplicaciones, también se pueden usar monoles como parte de la formulación de poliol.

Los polioles que se derivan de recursos renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales, también se pueden utilizar como polioles adicionales. Ejemplos de tales polioles incluyen aceite de ricino, poliésteres hidroximetilados como se describe en los documentos WO 04/096882 y WO 04/096883, polioles hidroximetilados como se describe en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.423.162; 4.496.487 y 4.543.369 y aceites vegetales "expandidos" como se describe en las Solicitudes de Patente Publicadas 2002/0121328, 2002/0119321 y 2002/0090488.

Generalmente, para mejorar la reactividad del sistema de poliol, disminuir el tiempo de desmoldeo, disminuir la conductividad térmica y/o agregar estabilidad dimensional a la espuma rígida final, el componente poliol para la reacción con un isocianato, además de un poliol poliéster-poliéter de la presente invención, puede contener de 5 a 65% en peso de un poliol obtenido a partir de un iniciador que contiene al menos un grupo amina. Dicho poliol iniciado con aminas generalmente tiene una funcionalidad de 2 a 8, preferiblemente de 3 a 8, y un índice de hidroxilo promedio de aproximadamente 200 a aproximadamente 850, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 770. En una realización adicional, el poliol iniciado con aminas comprenderá al menos 10, al menos 15, al menos 20 o al menos 25 partes en peso de la formulación de poliol. Los polioles iniciados con aminas, debido a la presencia de átomos de nitrógeno, pueden tener actividad catalítica, principalmente con respecto al curado de la espuma, y pueden tener una influencia sobre la reacción de expansión.

En una realización adicional, el iniciador para los polioles iniciados por aminas es una amina aromática, una amina alifática o una amina cicloalifática. Ejemplos de aminas alifáticas cíclicas incluyen metilen bis(ciclohexilamina); 1,2-, 1,3- o 1,4-bis(aminometil)ciclohexano; una aminociclohexanoalquilamina; 2- o 4-alquilciclohexano-1,3-diamina;

isoforona diamina o una combinación o formas diastereoisómeras de las mismas. Ejemplos de alquilamina lineal, incluyen, por ejemplo, etilendietanolamina, N-metildietanolamina, etilendiamina, dietanolamina, diisopropanolamina, monoisopropanolamina, etc. Ejemplos de iniciadores tipo amina aromática adecuados incluyen, por ejemplo, piperazina, aminoetilpiperazina, 1,2-, 1,3- y 1,4-fenilendiamina; 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluendiamina; 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano; polifenil-polimetilen-poliamina. En una realización, un componente poliol usado con el poliol poliéster-poliéter de la presente invención es un poliol iniciado con toluendiamina (TDA), e incluso más preferiblemente en el que al menos 85 por ciento en peso del TDA es orto-TDA. Los polioles iniciados con etilendiamina y toluendiamina son polioles iniciados con aminas preferidos para usar con los polioles poliéster-poliéter de la presente invención.

Además de polioles iniciados con aminas, para aumentar la red de reticulación, la mezcla de polioles puede contener un poliol con funcionalidad superior que tenga una funcionalidad de 5 a 8. Los iniciadores para tales polioles incluyen, por ejemplo, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa o otros azúcares y similares. Al igual que con los polioles iniciados con aminas, dichos polioles de funcionalidad superior tendrán un índice de hidroxilo medio de aproximadamente 200 a aproximadamente 850, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 770. Se pueden añadir otros iniciadores a los polioles de funcionalidad superior, tales como la glicerina, para dar una funcionalidad en los polioles co-iniciados de 4,5 a 7 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 100 a 175. Cuando se usan, tales polioles comprenderán generalmente de 5 a 60% en peso de la formulación de poliol para hacer una espuma rígida, dependiendo de la aplicación particular.

La mezcla de polioles puede contener hasta un 20% en peso de otro poliol más, que no es el poliol poliéster-poliéter, un poliol iniciado con aminas o un poliol con funcionalidad superior y que tiene una funcionalidad hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 90 a 600.

En una realización, la invención proporciona una mezcla de polioles que comprende de 10 a 40 por ciento en peso de un poliol poliéster-poliéter como se describió anteriormente y el resto es al menos un poliol o una combinación de polioles que tienen una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 10.000.

Ejemplos específicos de mezclas de polioles adecuadas para producir una espuma rígida para el aislamiento de electrodomésticos incluyen una mezcla de:

De 10 a 40% en peso del poliol poliéster-poliéter de la presente invención,

De 0 a 65% de al menos un poliol iniciado con aminas que tiene una funcionalidad de 3 a 8, y un índice de hidroxilo promedio de aproximadamente 200 a aproximadamente 850,

De 10 a 60% en peso de poliol poliéter iniciado con sorbitol o sacarosa/glicerina en el que el poliol o mezcla de polioles tiene una funcionalidad de 5 a 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 200 a 850,

y hasta un 30% en peso de otros polioles que tienen una funcionalidad hidroxilo de 2,0 a 3,0 y un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 500.

Las mezclas de polioles descritas se pueden preparar preparando los polioles constituyentes individualmente y luego mezclándolos. Alternativamente, se pueden preparar mezclas de poliol, sin incluir el poliol poliéster-poliéter, formando una mezcla de los respectivos compuestos iniciadores y luego alcoxilando la mezcla de iniciadores para formar directamente la mezcla de poliol. También se pueden utilizar combinaciones de estos enfoques.

Para aplicaciones de espumas rígidas, los polioles usados con los polioles poliéster-poliéter generalmente estarán basados en polioxipropileno, es decir, comprenden 70% en peso o más de unidades de polioxipropileno.

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

Los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen los isómeros 4,4', 2,4' y 2,2' de difenilmetano diisocianato (MDI), mezclas de los mismos y mezclas de MDI polimérico y monomérico, tolueno-2,4- y 2,6-diisocianato (TDI) m- y p-fenilendiisocianato, clorofenilen-2,4-diisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metildifenil-metano-4,4'-diisocianato y difenilétердiisocianato y 2,4,6-triisocianatotolueno y 2,4,4'-triisocianatodifeniléter.

En la práctica de esta invención también se puede usar un poliisocianato bruto, tal como tolueno diisocianato bruto obtenido por fosgenación de una mezcla de toluendiamina o el difenilmetano diisocianato bruto obtenido por fosgenación de metilendifenilamina bruta. En una realización, se utilizan mezclas de TDI/MDI.

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen etileno diisocianato, 1,6-hexametileno diisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (incluidos los isómeros cis o trans de ambos), isoforona diisocianato (IPDI), tetrametileno 1,4-diisocianato, metilen bis(ciclohexanoisocianato) (H_{12}MDI), ciclohexano 1,4-diisocianato, 4,4'-diciclohexilmetano diisocianato, análogos saturados de los isocianatos aromáticos mencionados anteriormente y mezclas de los mismos.

También se pueden usar derivados de cualquiera de los grupos poliisocianato anteriores que contienen grupos biuret,

urea, carbodiimida, alofonato y/o isocianurato. Estos derivados a menudo tienen funcionalidades isocianato aumentadas y se usan de manera deseable cuando se desea un producto más altamente reticulado.

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

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

Los polioles poliéster-poliéter de la presente invención pueden usarse para la producción de prepolímeros terminados en hidroxilo formados por la reacción de un exceso del poliol poliéster-poliéter con un isocianato.

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 poliisocianato dividido entre el número de grupos reactivos con isocianatos en la composición formadora de poliuretano (incluidos los contenidos en agentes de expansión reactivos con isocianatos, tales como el agua) y multiplicado por 100. Para calcular el índice de isocianato se considera que el agua tiene dos grupos reactivos con isocianatos por molécula. Un índice de isocianato preferido es de 90 a 400. Para aplicaciones de espumas rígidas, el índice de isocianato es generalmente de 100 a 150. Para productos de poliuretanos-poliisocianurato, el índice de isocianato generalmente será superior a 150, hasta 800.

En la formulación para la producción de productos de poliuretanos también es posible utilizar uno o más extensores de cadena. La presencia de un agente de extensión de cadena proporciona propiedades físicas deseables del polímero resultante. Los agentes de extensión de cadena pueden mezclarse con el componente poliol o pueden estar presentes como una corriente separada durante la formación del polímero de poliuretano. Un extensor de cadena es un material que tiene dos grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos que 400, preferiblemente menos que 300 y especialmente de 31-125 daltons. En formulaciones para la producción de polímeros de poliuretano de la presente invención también se pueden incluir reticulantes. Los reticulantes son materiales que tienen tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos que 400. Los reticulantes contienen preferiblemente de 3 a 8, especialmente de 3 a 4 grupos hidroxilo, amina primaria o amina secundaria por molécula. y tienen un peso equivalente de 30 a aproximadamente 200, especialmente de 50 a 125.

Los polioles poliéster-poliéter de la presente invención se pueden utilizar con una amplia variedad de agentes de expansión. El agente de expansión usado en la composición formadora de poliuretano incluye al menos un agente de expansión físico que es un hidrocarburo, hidrofluorocarburo, hidroclorofluorocarburo, fluorocarburo, dialquil éter o un dialquil éter sustituido con flúor, o una mezcla de dos o más de los mismos. Los agentes de expansión de estos tipos incluyen propano, isopentano, n-pentano, n-butano, isobutano, isobuteno, ciclopentano, dimetil éter, 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), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), hidrofluoroolefina (HCFO), hidrofluoroolefina (HFO) y combinaciones de dicho agente de expansión. Los ejemplos de agentes de expansión tipo HFO y HFCO incluyen pentafluoropropenos, tales como HFO-1225yez y HFO-1225ye; tetrafluoropropenos, tales como HFO-1234yf y HFO-1234ez, HFO-1336mzz, HCFO-1233zd, HCFO-1223, HCFO-1233xf. Tales agentes de expansión se describen en numerosas publicaciones, por ejemplo, las publicaciones WO 2008121785A1 WO 2008121790A1; US 2008/0125506; US 2011/0031436; US 2009/0099272; US 2010/0105788 y US 2011/0210289. Se prefieren los agentes de expansión tipo hidrocarburos e hidrofluorocarbonos. El poliol poliéster-poliéter de la presente invención muestra una buena compatibilidad con los agentes de expansión tipo hidrocarburos, tales como varios isómeros de pentano y butano. En una realización adicional, el agente de expansión tipo hidrocarburo utilizado es ciclopentano. Generalmente, además se prefiere incluir agua en la formulación, además del agente de expansión físico.

El (los) agente(s) de expansión se utilizan preferiblemente en una cantidad suficiente para que la formulación se cure para formar una espuma que tenga una densidad moldeada de 16 a 160 kg/m^3, preferiblemente de 16 a 64 kg/m^3 y especialmente de 20 a 48 kg/m^3. Para lograr estas densidades, el agente de expansión tipo hidrocarburo o hidrofluorocarburo se usa convenientemente en una cantidad que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 40, preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 35 partes en peso por 100 partes en peso de poliol(es). El agua reacciona con los grupos isocianato para producir dióxido de carbono, que actúa como un gas en expansión. El agua se usa adecuadamente en una cantidad dentro del intervalo de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 1,0 a 3,0 partes en peso por 100 partes en peso de poliol(es).

La composición formadora de poliuretano incluirá típicamente al menos un catalizador para la reacción del o de los polioles y/o el 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. Los catalizadores representativos incluyen compuestos tipo fosfinas y aminas terciarias, quelatos de varios 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, Sb y Bi trivalentes y pentavalentes y carbonilos metálicos de hierro y cobalto.

Generalmente, se prefieren los catalizadores tipo amina terciaria. Entre los catalizadores tipo amina terciaria se encuentran dimetilbencilamina (tal 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), dimetil etil amina, n-etil morfolina, compuestos tipo N-alquil-dimetilamina tales como N-etil N,N-dimetilamina y N-cetil N,N-dimetilamina, compuestos tipo N-alquil-morfolina tales como N-etilmorfolina y N-coco-morfolina, y similares. Otros catalizadores tipo amina terciaria 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, en el presente documento se pueden usar ciertos polioles iniciados por aminas como materiales catalizadores, incluidos los descritos en el documento 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 tipo 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 catalizador(es) tipo amina terciaria por 100 partes en peso del o de los polioles.

La composición formadora de poliuretano también contiene preferiblemente al menos un tensioactivo, que ayuda a estabilizar las celdas de la composición a medida que el gas evoluciona para formar burbujas y expandir la espuma. Ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen sales de metales alcalinos y 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 metales alcalinos y aminas de ácidos sulfónicos tales como ácido dodecilbencenosulfónico y dinaftilmetanodisulfónico; ácido ricinoleico; polímeros o copolímeros de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos; alquilfenoles 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 rojo de Turquía; aceite de cacahuete; parafinas; alcoholes grasos; dimetilpolisiloxanos y acrilatos oligoméricos con grupos laterales polioxialquileno y fluoroalcano. Estos tensioactivos se utilizan generalmente en una cantidad de 0,01 a 6 partes en peso basado en 100 partes en peso del poliol.

Los tensioactivos tipo organosilicona son los tipos generalmente preferidos. Una amplia variedad de estos tensioactivos tipo organosilicona están disponibles comercialmente, incluidos los vendidos por Evonik Industries con el nombre Tegostab® (tales como los tensioactivos Tegostab B-8462, B8427, B8433 y B-8404), los vendidos por Momentive con el nombre Niax® (tales como los tensioactivos Niax® L6900 y L6988), así como varios productos tensioactivos disponibles comercialmente en 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 olores, agentes ignífugos, biocidas, antioxidantes, estabilizadores UV, agentes antiestáticos, modificadores de la viscosidad y similares.

Los ejemplos de agentes ignífugos adecuados incluyen compuestos de fósforo, compuestos que contienen halógenos y melamina.

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

Los ejemplos de estabilizadores contra la radiación UV incluyen hidroxibenzotriazoles, dibutiltiocarbamato de zinc, 2,6-diterbutilcatecol, hidroxibenzofenonas, aminas estéricamente impedidas y fosfitos.

A excepción de las cargas, los aditivos anteriores se utilizan generalmente 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 reuniendo los diversos componentes en condiciones tales que el o los polioles y el o los isocianatos reaccionan, el agente de expansión genera un gas y la composición se expande y cura. Si se desea, todos los componentes (o cualquier subcombinación de los mismos), excepto el poliisocianato, se pueden mezclar previamente en una composición de poliol formulada, que luego se mezcla con el poliisocianato cuando se va a preparar la espuma. Si se desea, los componentes pueden precalentarse, pero normalmente no es necesario esto, y los componentes se pueden juntar aproximadamente a temperatura ambiente (~ 22ºC) para realizar la reacción. Por lo general, no es necesario aplicar calor a la composición para llevar a cabo el curado, pero, si se desea, también se puede hacer esto.

La invención es particularmente útil en las llamadas aplicaciones de "vertido in situ", en las que la composición

formadora de poliuretano se dispensa en una cavidad y se hace espuma dentro de la cavidad para llenarla y proporcionar atributos estructurales y/o aislantes térmicos a un conjunto. La nomenclatura "verter in situ" se refiere al hecho de que la espuma se crea en el lugar donde se necesita, en lugar de crearse en una etapa y luego ensamblarse en su lugar en una etapa de fabricación separada. Los procedimientos de vertido in situ se utilizan comúnmente para fabricar electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores y refrigeradores y productos similares que tienen paredes que contienen espuma para aislamiento térmico. La presencia en la composición formadora de poliuretano de poliol iniciado con amina, además del poliol poliéster-poliéter de alta funcionalidad, 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 electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores y refrigeradores se aíslan más convenientemente de acuerdo con la invención ensamblando primero una carcasa 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. Normalmente, la carcasa y el revestimiento se unen entre sí de alguna forma, tal como mediante soldadura, unión por fusión o mediante el uso de algún adhesivo (o alguna combinación de éstos) antes de la introducción de la formulación de espuma. En la mayoría de los casos, la carcasa y el revestimiento pueden apoyarse 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. Normalmente, se proporcionan una o más salidas para permitir que escape el aire de la cavidad 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 carcasa y el revestimiento no son particularmente críticos, siempre que puedan resistir 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. Comúnmente, como carcasa se utilizan metales, tales como el acero, particularmente en electrodomésticos más grandes tales como congeladores o frigoríficos. Los plásticos, tales como policarbonatos, polipropileno, resinas de polietileno estireno-acrilonitrilo, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno o poliestireno de alto impacto se utilizan con mayor frecuencia en electrodomésticos más pequeños (tales como refrigeradores) o en aquellos en los que el peso es importante. El revestimiento puede ser un metal, pero más típicamente es un plástico como se acaba de describir.

A continuación, se introduce la formulación de espuma en la cavidad. Los diversos componentes de la formulación de la espuma se mezclan y la mezcla se introduce rápidamente en la cavidad, donde los componentes reaccionan y se expanden. Es común mezclar previamente el o los polioles junto con el agua y el agente de expansión (y a menudo también el catalizador y/o el tensioactivo) para producir un poliol formulado. El poliol 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 se requiere generalmente calentar la formulación dentro de la cavidad para realizar el curado, aunque si se desea, se pueden llevar a cabo cualquiera de estas etapas o ambas. La carcasa 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 carcasa y/o el revestimiento se pueden calentar un poco (tal como hasta 50ºC y más típicamente 35-40ºC) para reducir este efecto de disipación de calor o para realizar el curado.

Se introduce suficiente formulación de espuma de manera que, después de que se haya expandido, la espuma resultante llene aquellas partes de la cavidad donde se desea espuma. Lo más típicamente, esencialmente toda la cavidad se llena de espuma. Generalmente se prefiere "sobre-empaquetar" la cavidad ligeramente, introduciendo más formulación de espuma de la mínimamente necesaria para llenar la cavidad, aumentando así ligeramente la densidad de la espuma. El sobre-empaquetamiento proporciona beneficios tales como una mejor estabilidad dimensional de la espuma, especialmente en el período posterior al desmoldeo. Generalmente, la cavidad está sobre-empaquetada entre un 4 y un 20% en peso. La densidad final de la espuma para la mayoría de las aplicaciones de electrodomésticos está preferiblemente en el intervalo de 28 a 40 kg/m^3.

Una vez que la formulación de espuma se ha expandido y curado lo suficiente como para ser dimensionalmente estable, el conjunto resultante se puede "desmoldar" retirándolo de la plantilla u otro soporte que se use para mantener la carcasa 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 que se fabriquen más piezas por unidad de tiempo en un equipo de fabricación determinado. La línea de montaje puede equiparse con dispositivos móviles o fijos. Los polioles poliéster-poliéter de la presente invención son particularmente adecuados cuando se desea un tiempo de desmoldeo de menos que 10 minutos. Los polioles tipo poliol poliéster-poliéter también se pueden usar para dar un tiempo de desmoldeo por debajo de 7 minutos, e incluso por debajo de 6 minutos.

Si se desea, el procedimiento de producción de electrodomésticos se puede practicar junto con los métodos de inyección asistida por vacío (VAI) descritos, por ejemplo, en las publicaciones WO 2007/058793 y WO 2010/044361, en los que la mezcla de reacción se inyecta en una cavidad de molde cerrada que está a presión reducida. En el procedimiento VAI, la presión del molde se reduce a 300 a 950 mbar (30-95 kPa), preferiblemente de 400 a 900 mbar (40-90 kPa) e incluso más preferiblemente de 500 a 850 mbar (50-85 kPa), antes o inmediatamente después de que la composición formadora de espuma se cargue en el molde. Además, el factor de empaquetamiento debe ser de 1,03 a 1,9. Generalmente, cuando se usa inyección asistida por vacío, el sobre-empaquetamiento puede ser de hasta un

40% en peso.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se pretende que limiten su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Una descripción de las materias primas utilizadas en los ejemplos es la siguiente.

VORANOL CP 450 es un polioxipropilenpoliol iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 450.

VORANOL CP 260 es un polioxipropilenpoliol iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 260.

El poliol VORANOL™ RN482 es un polioxipropilen-poliol iniciado con sorbitol que tiene un peso molecular de aproximadamente 700. VORANOL es una marca comercial de The Dow Chemical Company.

El poliol 1 es un polioxipropilen-poliol iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 1055 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 156.

El poliol 2 es un poliol polioxipropilen-polioxietileno (alimentación mixta 98/8) iniciado con ortotoluendiamina que tiene un peso molecular de aproximadamente 510.

El poliol 3 es un polipropilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 425 y un índice de hidroxilo de aproximadamente 264.

El poliol 4 es un polioxipropilen-poliol iniciado con glicerina que tiene un peso molecular de aproximadamente 360.

Stepanpol PS 2352 es un poliol poliéster basado en anhídrido ftálico modificado con dietilenglicol que tiene un índice de hidroxilo informado de 230-250 disponible en Stepan Company.

El isocianato PAPI 27 es un polimetil polifenil isocianato que contiene MDI, que tiene una funcionalidad promedio de 2,7 y un peso molecular de 340.

Producción de poliéster nº 1. Se cargan 2000 gramos de materias primas, dietilenglicol (15,3% en peso), poliol VORANOL CP450 (59,7% en peso) y ácido tereftálico (25% en peso), en un matraz de vidrio de 3000 mL equipado con un tubo de entrada de nitrógeno, agitador neumático, termómetro y condensador. Se aplica calor y el contenido del matraz se eleva a 230-235ºC. A una temperatura de 180ºC, se carga un catalizador de acetilacetonato de titanio (Tyzor AA-105 de Du Pont) (50 ppm) y se aplica un pequeño flujo de nitrógeno. La mezcla se mantiene a 230-235ºC durante 8 horas. El poliol poliéster en este punto tiene un índice de ácido por debajo de 2 mg-KOH/g. El contenido del matraz se enfría a temperatura ambiente en condiciones atmosféricas.

Producción del poliol poliéster-poliéter nº 1 (PES-PE1)

Se mezclan ochocientos gramos (8,69 moles) de glicerina y 1286,6 g (8,69 moles) de anhídrido ftálico en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. Por la mezcla de reacción se hace fluir 10 veces nitrógeno (N_2) a una presión de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor se termostatiza a 110ºC con N_2 a una presión de 6 bares. Inicialmente, el contenido de sólidos en el reactor se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. Se activa la agitación, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La temperatura del reactor se aumenta a 130ºC. Entonces, la presión de N_2 en el reactor se reduce a 1,0 bar y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (1917,0 g, 33,00 moles) al reactor a un caudal de alimentación de 15 g/min durante 130 min. El inicio inmediato de la reacción es exotérmico. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 6 bares (600 kPa). Se dejan 2,5 h de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor disminuye a 5,0 bares (500 kPa). La temperatura del reactor se reduce a 100ºC. Se inyecta en el reactor 1,00 g de una solución al 10% de ácido tríflico (20 ppm de TFA basadas en el peso del producto) en etanol con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor. Se observa una caída de presión inmediata en el reactor y una exotermia. Se dejan 10 minutos adicionales de tiempo de digestión. Se alimenta PO adicional (643,0 g, 11,08 moles) al reactor a un caudal de alimentación de 15 g/min durante 45 min. El inicio inmediato de la reacción es exotérmico. Al final de esta alimentación, se dejan 15 minutos de tiempo de digestión adicional. La presión de nitrógeno residual se purga, se hace fluir por la mezcla de reacción 10 veces N_2 a una presión de 6 bares (600 kPa). Se añade carbonato de potasio (0,05 g, 0,36 mmoles) al producto para neutralizar el ácido tríflico restante. A continuación, el producto se somete a una extracción a vacío durante 2 h a 100ºC. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El poliol poliéster-poliéter híbrido producido tiene las siguientes propiedades: índice de OH: 310 mg de KOH/g; Viscosidad a 25ºC: 10800 mPa.s; Densidad a 25ºC: 1,146 g/cm^3; pH: 4,7; Mn = 330 g/mol, Mw/Mn = 1,21.

Producción del poliol poliéster-poliéter nº 2 (PES-PE2)

Se mezclan 2011,0 g (7,89 moles) del poliol poliéter triol VORANOL * CP260, 1520,4 g (10,25 moles) de anhídrido ftálico y 0,20 g de 2-etil-4-metil-imidazol (EMI, 41 ppm basado en el peso del producto) con agitación a 50 rpm en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. Por la mezcla de reacción se hace fluir 10 veces nitrógeno (N_2) a

una presión de 6 bares (600 kPa). El reactor está termostatizado a 130ºC con N_2 a una presión de 6 bares. La suspensión obtenida se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquida después de 0,5 h a esta temperatura. La velocidad de agitación se aumenta gradualmente de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N_2 en el reactor se reduce a 1,0 bar y la velocidad de agitación se aumenta a 300 rpm. Se alimenta PO (1246,0 g, 21,46 moles) al reactor a un caudal de alimentación de 15 g/min durante 85 min. El inicio inmediato de la reacción es exotérmico. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 4,9 bares (490 kPa). Se dejan 3,0 h de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor desciende a 4,3 bares (430 kPa). La temperatura del reactor se reduce a 100ºC. Se inyectan en el reactor 6,80 g de una solución al 10% de ácido tríflico (TFA, 142 ppm basadas en el peso del producto) en etanol con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor. Se observa una caída de presión inmediata en el reactor y una exotermia. Se dejan 30 min de tiempo de digestión adicional. La presión de nitrógeno residual se purga, por la mezcla de reacción se hace fluir 10 veces N_2 a una presión de 6 bares (600 kPa). Se inyecta hidróxido de potasio (7,16 g, solución de 0,5 moles/L en etanol) en el reactor con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor, para neutralizar el ácido tríflico restante. A continuación, el producto se separa al vacío durante 1 h a 120ºC. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El poliol poliéster-poliéter híbrido SP11-33 tiene las siguientes propiedades: índice de OH: 276 mg-KOH/g; Viscosidad a 25ºC: 31700 mPa.s; Densidad a 25ºC: 1,156 g/cm^3; pH: 5,9; Mn = 460 g/mol, Mw/Mn = 1,17.

Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos C1 y C2

La compatibilidad de las formulaciones que contienen poliésteres de la presente invención con un agente de expansión tipo hidrocarburos (ciclopentano) se mide en base a las siguientes formaciones:

Formulación 1: 57,7 partes de VORANOL RN-482; 20 partes de poliol 1; 14 partes de poliéster de referencia o poliéster-poliéter; 2,3 partes de agua; 3 partes de tensioactivo tipo silicona TEGOSTAB™ 8462; y 2,9 partes de un paquete de catalizadores que comprende 0,6 partes de DABCO TMR-30, 0,1 partes de DABCO K2097, 1,2 partes de POLYCAT 5 (PMDETA) y 1 parte de POLYCAT 8 (DMCHA).

Formulación 2: 52,7 partes de VORANOL RN-482; 25 partes de poliol 1; 14 partes de poliéster de referencia o poliéster-poliéter; 2,3 partes de agua; 3 partes de tensioactivo tipo silicona TEGOSTAB™ 8462; y 3 partes de un paquete de catalizadores que comprende 0,6 partes de DABCO TMR-30, 0,1 partes de DABCO K2097, 1,2 partes de POLYCAT 5 (PMDETA) y 1,1 partes de POLYCAT 8 (DMCHA).

Las muestras, 200 mL de mezcla de poliol/ciclopentano, se mezclan y se guardan en una botella de vidrio de laboratorio (250 mL) y se observan visualmente después de reposar durante 1 semana a temperatura ambiente. Las observaciones para las formulaciones 1 y 2 se dan en la Tabla 1. Los Ejemplos Comparativos C1 y C2 son formulaciones que contienen poliésteres PS-2352 y Poliéster 1, respectivamente; Los ejemplos 1 y 2 se basan en formulaciones que contienen poliol poliéster-poliéter 1 y poliol poliéster-poliéter 2, respectivamente.

Tabla 1

Formulación 1	Ejemplo C1	Ejemplo C2	Ejemplo 1	Ejemplo 2
14 pbw Cp*	---	phsep	---	---
16 pbw Cp	phsep	phsep	Brumoso	Brumoso
Formulación 2				
16 pbw Cp	Brumoso	phsep	Transparente	Transparente
18 pbw Cp	phsep	-----	Brumoso	Brumoso

*Partes en peso de ciclopentano por 100 partes en peso de la formulación. phsep = separación de fases

Los resultados indican que la inclusión de un poliol poliéster-poliéter de la presente invención en formulaciones útiles para la producción de espumas rígidas muestran mejoras significativas en la solubilidad de hidrocarburos.

Ejemplos 3 y 4 y Ejemplos Comparativos C3 y C4

Los polioles poliéster-poliéter descritos anteriormente se utilizaron para preparar una espuma de poliuretano. Los componentes de las formulaciones de polioles son los indicados para la Formulación 2 anterior con el uso de 135 partes de isocianato VORANATE M220 por 116 partes de la Formulación 2.

Las muestras de espuma se preparan utilizando máquinas de inyección de alta presión y equipos dispensadores de Afros-Cannon. Los polioles formulados y el agente de expansión se mezclan previamente. El poliol formulado, el agente de expansión y el isocianato se procesan en una máquina de inyección de alta presión a una temperatura de 20 ± 2ºC utilizando una presión de mezcla de 150 ± 20 bares (15000 ± 2000 kPa). El índice de isocianato se mantiene constante en 1,15-1,16 para todas las muestras de espuma preparadas. Las muestras de espuma se evalúan en

cuanto a reactividad, flujo, distribución de densidad, resistencia a la compresión, conductividad térmica y propiedades de desmoldeo. Las propiedades se determinan de acuerdo con los siguientes protocolos:

(1) Reactividad y densidad de subida libre: Se prepara una espuma de subida libre en una caja (38 cm x 38 cm x 24 cm) para medir la reactividad de la formulación y la densidad de subida libre (FRD) de la espuma. El tiempo de crema, el tiempo de gelificación y el tiempo libre de pegajosidad se registran durante la subida de la espuma. La FRD se mide 24 h después de la formación de espuma.

Propiedades físicas de la espuma: Las propiedades físicas de la espuma se evalúan utilizando un molde Brett (200 × 20 × 5 centímetros cúbicos (cm^3)) llenado en un ángulo de 45° e inmediatamente elevado a la posición vertical. El molde se mantiene a 45ºC. Se determina la densidad de llenado mínima (MFD) y se producen paneles con un 10% de sobre-empaquetamiento (OP). El sobre-empaquetamiento se define como la densidad moldeada (MD) dividida entre la MFD. La MD se calcula a partir de la masa del panel Brett dividida entre su volumen. El flujo del sistema se mide por el índice de flujo (FI; FI = MFD/FRD). La desviación de densidad promedio (ADD) se calcula en base a la densidad de 17 probetas cortadas a lo largo del Brett.

Conductividad térmica (Lambda): Las medidas de conductividad térmica se realizan con un equipo LaserComp Fox 200 a una temperatura promedio de 10,2ºC.

Resistencia a la compresión (CS): La resistencia a la compresión se mide de acuerdo con ISO 844 en 5 probetas a lo largo del Brett.

Propiedades de desmoldeo: Las propiedades de desmoldeo se determinan con un Molde Jumbo (70x40x10 cm^3) mantenido a 45ºC. Los paneles gigantes producidos con un nivel de factor de sobre-empaquetamiento (OP) del 15% se desmoldan a los 6 minutos, más 2 minutos de tiempo de curado. La post-expansión de la espuma se mide 24 h después del desmolde.

Las propiedades de las espumas se dan en la Tabla 2. En el Ejemplo C3 se usa el poliéster PS-2352; el Poliéster 1 en el Ejemplo C4; el Poliéster-poliéter nº 1 en el Ejemplo 3; y el poliéster-poliéter nº 2 en el Ejemplo 4.

Tabla 2

	Ejemplo C3	Ejemplo C4	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Tiempo de crema (seg)	4-5	4-5	5-6	4-5
Tiempo de gelificación (seg)	36	35-36	39-40	39
Tiempo libre de pegajosidad (seg)	47	43-47	46-56	48
FRD24h (kg/m^3)	21,2	21,2	21,7	21,4
MFD Brett (kg/m^3)	27,5	28,2	28,6	28,4
Índice de flujo	1,298	1,330	1,314	1,327
Sobre-empaquetamiento de Brett (%)	10,6	10,3	10,4	10,9
ADD Brett	**0,900**	**0,650**	**0,590**	**0,610**
Densidad moldeada Brett (Kg/m^3)	30,5	31,1	31,5	31,5
Resistencia a la compresión de la piel de Brett corregida a d = 32 kg/m^3 (kPa)	**113,9**	**114,7**	**115,7**	**120,2**
Brett Lambda a 10ºC en el fondo (mW/m * k)	19,81	19,72	19,59	19,74
Jumbo OP15 Corregido Post-Exp DMT6 '(mm)	**6,1**	**5,2**	**5,4**	**5,2**

Como se muestra en la Tabla 3, los polioles poliéster-poliéter de la presente invención tienen las siguientes propiedades: Tanto el Ejemplo 3 como el 4 muestran un ADD menor (mejor) frente al Ejemplo C3, mientras que están alineados con el Ejemplo C4. El Ejemplo 4 muestra una resistencia a la compresión ligeramente mejorada frente a dos ejemplos comparativos (Brett OP10). El Ejemplo 3 muestra la reducción (mejora) de lambda alrededor de -1% en Brett OP10. Tanto el Ejemplo 3 como el Ejemplo 4 muestran una post-expansión mejorada frente al Ejemplo C3 y están alineados con el Ejemplo C4 en un tiempo de desmoldeo de 6 minutos.

Ejemplo 5 y Ejemplos Comparativos C5 y C6

Los polioles poliéster-poliéter de la presente invención se utilizaron para preparar una espuma de poliuretano basada en las formulaciones dadas en la Tabla 3.

Tabla 3

Componente lateral del poliol	**Partes**
Poliol 2	60
RN 482	13
Poliol 3	5
Glicerina	3,5
Poliol poliéster o poliol poliéster-poliéter	18,5
Paquete de catalizadores/tensioactivo*	5,6
Agua	1,2
Ciclopentano	19
Poliol total	125,8
Componente lateral de isocianato	
PAPI 27	141,5

* 4 partes de silicona NIAX L-6915; 1,6 partes de un paquete de catalizadores que comprende 1,2 partes de POLYCAT 5 (PMDETA) y 0,4 partes de POLYCAT-41.

Las espumas se producen utilizando una máquina de alta presión Hi-Tech Eco-RIM. Tanto la formulación de poliol como el PAPI27 se precalientan a 70 +/- 21,1ºC (2ºF) antes de mezclarlos con un mezclador de impacto de alta presión. La mezcla de reacción se dispensa en un molde de aluminio (molde Brett, 200 x 20 x 5 cm) precalentado a 51,7ºC (125°F). La expansión del desmoldeo se mide al 10% de sobre-empaquetamiento abriendo el molde 3 minutos después de la inyección. A continuación, se registra la expansión máxima de la tapa del molde. Las muestras para el factor k y la resistencia a la compresión se curan posteriormente durante la noche antes de cortar. Una vez cortadas, las muestras de espuma se ensayaron antes de 4 horas. La resistencia a la compresión se midió según la norma ASTM D1621 y el factor k se midió según la norma ASTM C518.

Las propiedades de las espumas se dan en la Tabla 4, junto con la estabilidad de la mezcla de poliol/ciclopentano. El Poliéster PS-2352 se usó en el Ejemplo C3; el Poliéster 1 en el Ejemplo C4; y el Poliéster-poliéter nº 1 en el Ejemplo 3. Los datos presentados son un promedio de 7 ensayos.

Tabla 4

Ejemplo	Ejemplo C5	Ejemplo C6	Ejemplo 5
Tiempo de gel (seg)	28	32	34
Densidad mínima de llenado Kg/m^3 (lb/ft^3)	34,0 (2,12)	35,1 (2,19)	34,9 (2,18)
Densidad del núcleo Kg/m^3 (lb/ft^3)	32,0 (2)	32,5 (2,03)	31,7 (1,98)
Factor k mW/m-K (BTU-pulg/h-ft^2 ºF) ()	19,7 (0,137)	19,5 (0,135)	19,6 (0,136)
Expansión del desmolde a 3 min-mm (pulgadas)	1,8 (0,071)	1,2 (0,048)	1,2 (0,048)
Resistencia a la compresión- kPa (normalizada) (psi)	117 (17)	103 (15)	110 (16)
Estabilidad	Transparente	Mala	Transparente

Como se muestra en la Tabla 4, los polioles poliéster-poliéter de la presente invención tienen propiedades de expansión de desmoldeo mejoradas en comparación con el ejemplo C5 y una mejor estabilidad con agentes de expansión tipo hidrocarburos frente al poliéster de C6.

Ejemplo 6 y Ejemplos Comparativos C7 y C8

La aplicabilidad de los polioles poliéster-poliéter para la producción de espuma usando un agente de expansión tipo hidrofluorocarburo se determina usando la formulación base mostrada en la Tabla 5. El Poliéster PS-2352 usado en el Ejemplo C7; el Poliéster 1 en el Ejemplo C8; y el Poliéster-poliéter nº 1 en el Ejemplo 6.

Tabla 5

Componente lateral de poliol	**Partes**
Poliol 2	25
Poliol 4	55
Poliol poliéster o poliol poliéster-poliéter	20
Catalizador/tensioactivo*	4,8
Agua	3,25
HFC-245fa	23
PAPI 27	141,5

* 3,3 partes de silicona NIAX L-6952; 1,5 partes de un paquete de catalizadores que comprende 0,7 partes de POLYCAT 5 (PMDETA), 0,4 partes de POLYCAT-41 y 0,4 partes de POLYCAT-77.

Las espumas se producen según el procedimiento dado en el Ejemplo 5. Las propiedades de las espumas producidas se dan en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo	Ejemplo C7	Ejemplo C8	Ejemplo 6
Expansión de desmolde a los 3 min (10% de operación) – mm (pulgadas)	1,6 (0,062)	0,99 (0,039)	0,94 (0,037)
Factor k (10% de operación) mW/m-K (BTU-pulg/h-ft^2 °F)	20,2 (0,140)	20,3 (0,141)	20,2 (0,140)
Resistencia a la compresión en kPa (10% op) (normalizada) (psi)	121 (17,6)	121 (17,5)	119 (17,2)

Los resultados muestran que los polioles poliéster-poliéter de la presente invención tienen propiedades de expansión de desmoldeo mejoradas con respecto a los comparativos.

Otras realizaciones de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de esta memoria descriptiva o la práctica de la invención descrita en el presente documento. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren únicamente a modo de ejemplo, indicándose el verdadero alcance de la invención mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polioles, que comprende:

De 10 al 40 por ciento en peso de un poliéster-poliéter producido mediante las etapas de:

1) Mezclar anhídrido ftálico con un alcohol que tiene una funcionalidad nominal de 3 y un peso molecular de 90 a 500 en condiciones para formar un semi-éster de anhídrido ftálico; y

2) Alcoxilar el semi-éster formado en la etapa 1 para formar un poliol poliéster-poliéter que tiene un índice de hidroxilo de 200 a 350;

En donde el alcohol es un poliol poliéter, el poliol poliéter contiene al menos 70 por ciento en peso de polioxipropileno;

Y en donde el resto de la mezcla es al menos un segundo poliol, en donde el segundo poliol es un poliol poliéter, un poliol poliéster o una combinación de los mismos que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular de 100 a 2.000.

2. La mezcla de polioles según la reivindicación 1, en la que la relación molar de anhídrido a polialcohol en el producto de reacción del anhídrido ftálico con el alcohol que tiene una funcionalidad nominal de 3 es de 1:1 a 1:1,5.

3. La mezcla de polioles según la reivindicación 1, en la que la mezcla de anhídrido ftálico con el alcohol que tiene una funcionalidad nominal de 3 se realiza a una temperatura de 90ºC a 140ºC.

4. Un sistema de reacción para la producción de una espuma rígida, que comprende una composición de polioles que comprende:

1) Un componente poliol que comprende de 10 a 40 por ciento en peso de un poliol que es el producto de reacción de

A) Anhídrido ftálico

B) Un alcohol trifuncional que tiene un peso molecular de 90 a 500, en donde el alcohol es un poliol poliéter que contiene al menos 70 por ciento en peso de polioxipropileno;

C) Un epóxido,

En donde A y B están presentes en una relación molar de 1:1 a 1:1,5, y C está presente en la reacción en una cantidad para dar un poliol poliéster-poliéter con un índice de hidroxilo de 200 a 350;

2) Un poliisocianato, y

3) Opcionalmente aditivos y componentes auxiliares conocidos per se.

5. Un procedimiento para preparar una espuma rígida de poliuretano, que comprende

a) Formar una mezcla reactiva que contenga al menos

A) Un componente poliol que comprende de 10 a 40 por ciento en peso de un poliol poliéster-poliéter producido mediante las etapas de:

1) Mezclar anhídrido ftálico con un alcohol que tiene una funcionalidad nominal de 3 y un peso molecular de 90 a 500 en condiciones para formar un semi-éster de anhídrido ftálico; y

2) Alcoxilar el semi-éster formado en la etapa 1 para formar un poliol poliéster-poliéter que tiene un índice de hidroxilo de 200 a 350;

En donde el alcohol es un poliol poliéter, el poliéter poliol contiene al menos 70 por ciento en peso de polioxipropileno, y al menos otro poliol

B) Un poliisocianato,

C) Al menos un agente de expansión físico tipo hidrocarburo, hidrofluorocarburo, hidroclorofluorocarburo, fluorocarburo, dialquil éter, hidrofluoroolefina (HFO), hidroclorofluoroolefina (HCFO), dialquil éter sustituido con flúor; y

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

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el componente poliol contiene de 10 a 40 por ciento en peso del poliol poliéster-poliéter.