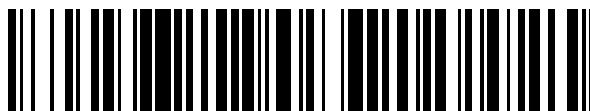


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 692**

51 Int. Cl.:
C08L 75/00
C08J 9/00

(2006.01)

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07010662 .0**
96 Fecha de presentación: **30.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1873209**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

54 Título: **Estabilizadores de silicona para espumas rígidas de poliuretano o de poli-isocianurato ignifugantes**

30 Prioridad:
01.07.2006 DE 102006030531

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2012

73 Titular/es:
EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH
GOLDSCHMIDTSTRASSE 100
45127 ESSEN, DE

72 Inventor/es:
Schiller, Carsten;
Henning, Frauke y
Klincke, Manfred

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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).

ES 2 380 692 T3

DESCRIPCIÓN

Estabilizadores de silicona para espumas rígidas de poliuretano o de poli-isocianurato ignífugantes

- 5 Objeto de la invención es el desarrollo de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato y las formulaciones en la que se fundamentan, los cuales ofrecen propiedades de uso particularmente ventajosas tales como una baja conductividad térmica y una buena calidad de la superficie.

10 En la producción de espumas rígidas de poliuretano y poli-isocianurato se emplean aditivos estabilizadores de las celdillas que procuran una estructura de la espuma de celdillas finas, uniforme y con pocos defectos y, con ello, afectan positivamente de manera esencial a las propiedades de uso, en particular la capacidad de aislamiento térmico de la espuma rígida. Particularmente eficaces son tensioactivos a base de siloxanos modificados con poliéter, los cuales representan, por lo tanto, el tipo preferido de los estabilizadores de la espuma.

15 Dado que existe una pluralidad de diferentes formulaciones de espumas rígidas para diferentes sectores de aplicación, los cuales establecen requisitos individuales al estabilizador de la espuma, se emplean poliétersiloxanos de diferente estructura. Uno de los criterios de elección para el estabilizador de la espuma es en este caso el agente propulsor contenido en la formulación de espuma rígida.

20 Ya se publicaron diferentes divulgaciones en relación con estabilizadores de la espuma de poliétersiloxano para aplicaciones de espuma rígida. El documento EP 0 570 174 B1 describe un poliétersiloxano de la estructura $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, cuyos radicales R se componen de un poli(óxido de etileno) enlazado al siloxano a través de un enlace SiC, el cual está rematado en el otro extremo de la cadena mediante un grupo acilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. Este estabilizador de la espuma se adecua para la producción de espumas rígidas de poliuretano utilizando agentes propulsores orgánicos, en particular hidrocarburos fluoroclorados tales como CFC-11.

La siguiente generación de los agentes propulsores de hidrocarburos fluoroclorados son los denominados hidrocarburos hidroclorofluorados tales como, p. ej., HCFC-123. En el caso de utilizar estos agentes propulsores para la producción de espumas rígidas de poliuretano se adecuan, de acuerdo con el documento EP 0 533 202 A1, poliétersiloxanos del tipo estructural $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Los radicales R consisten en este caso en poli(óxidos de alquileo) unidos por SiC, que están compuestos por óxido de propileno y óxido de etileno y que en el extremo de la cadena pueden presentar una función hidroxilo, metoxi o aciloxi. La proporción mínima de óxido de etileno en el poliéter asciende en este caso a 25 por ciento en masa.

35 El documento EP 0 877 045 B1 describe estructuras análogas para este procedimiento de producción que destacan de los estabilizadores de la espuma mencionados en primer lugar por un peso molecular comparativamente más elevado y por la combinación de dos sustituyentes poliéter en la cadena de siloxano.

40 En la producción de espumas duras de poliuretano con hidrocarburos fluorados puros tales como, p. ej., Freon, en calidad de agente propulsor pueden utilizarse, conforme al documento EP 0 293 125 B1, también mezclas de diferentes estabilizadores, así, por ejemplo, la combinación de un tensioactivo puramente orgánico con un poliétersiloxano.

45 El desarrollo más reciente en la producción de espumas rígidas de poliuretano consiste en renunciar por completo a hidrocarburos halogenados en calidad de agente propulsor y, en su lugar, emplear hidrocarburos tales como pentano. Así, el documento EP 1 544 235 describe la producción de espumas rígidas de poliuretano utilizando agentes propulsores de hidrocarburos y poliétersiloxanos de la estructura ya conocida $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, con una longitud mínima de la cadena del siloxano de 60 unidades monómeras y diferentes sustituyentes poliéter R, cuyo peso molecular de la mezcla asciende a 450 hasta 1.000 g/mol y cuya proporción de óxido de etileno se encuentra en 70 a 100% en moles.

50 El documento DE 33 38 106 describe un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano en presencia de un estabilizador de la estructura $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_a[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_b\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, en donde los sustituyentes e índices tienen el siguiente significado:

55 A bloques de polioxialquileo A^1 o A^2 de la fórmula general $-\text{R}^2\text{-O}-(\text{C}_n\text{H}_{2m}\text{O})_y\text{-R}^1$, en donde R^1 es un radical hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileo, y es un número entero y m tiene un valor de 2,0 a 2,6, con la condición de que:

- a. los bloques A¹ se compongan de un 70 a 100% en peso de unidades de oxietileno, resto unidades de oxipropileno, y presenten un peso molecular de 200 a 800,
 - b. los bloques A² se compongan de un 35 a 65% en peso de unidades de oxietileno, resto unidades de oxipropileno, y presenten un peso molecular de 600 a 1.500,
 - c. la relación molar de los bloques A¹ a los bloques A² ascienda a 85:15 hasta 15:85,
- B sea un radical metilo o un bloque de polioxialquileo A¹ o A²,
- a tiene un valor de 15 a 150 y
 - b cuando B es igual a A¹ o A², tiene un valor de 3 a 18.

Los estabilizadores de la espuma descritos en estos documentos no cubren, sin embargo, toda la gama completa de los diferentes tipos de espuma rígida, y en muchos sectores de aplicación son deseables mejoras de los estabilizadores de la espuma frente al estado conocido de la técnica, con el fin de continuar optimizando las propiedades de uso de las espumas rígidas, en particular en relación con la conductividad térmica, los defectos de la espuma en la superficie y el comportamiento frente al fuego de los materiales esponjados.

Un sector de aplicación importante de las espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato lo representan planchas insonorizadoras con capas de cubrición flexibles (tal como p. ej., papel revestido de aluminio), las cuales se emplean para la protección calorífuga en la construcción de casas y edificios. Junto a ello, existen también elementos compuestos consistentes en un núcleo de espuma rígida y capas de cubrición metálicas sólidas (p. ej. chapa de acero) que se emplean asimismo en el sector de la construcción como elementos de construcción.

Ambas aplicaciones caen dentro del sector de los materiales de construcción, para los cuales el legislador establece Órdenes en relación con la protección frente al fuego. Los conceptos de clasificación utilizados en este caso para la descripción del comportamiento frente al fuego de materiales de construcción y piezas constructivas se basan en una serie de normas tales la norma DIN 4102 o DIN EN 13501-1.

Con ayuda de las pruebas de fuego definidas en ellas es posible concretar términos técnicos de protección frente al fuego y clasificar a los materiales de construcción en diferentes clases de fuego. Así, los materiales de construcción pueden clasificarse, de manera correspondiente a norma DIN 4102, en las clases A (no combustible) y B (combustible), con las subclases B1 (difícilmente inflamable), B2 (inflamable normal) o B3 (fácilmente inflamable) si superan los respectivos procedimientos de ensayo frente al fuego.

Las planchas insonorizadoras con una capa de cubrición flexible o metálica alcanzan de esta manera la clase de fuego B2 si satisfacen los criterios de examen del ensayo con el quemador pequeño descrito en la norma DIN 4102, mientras que para una clasificación en la clase B1 se requiere la existencia del túnel de quemado.

Para alcanzar la clase B2 es necesario, por norma general, equipar de forma ignifugante a la espuma rígida de poliuretano o poli-isocianurato mediante la adición de agentes ignifugantes. Agentes ignifugantes particularmente habituales para espumas rígidas son fosfatos y fosfonatos orgánicos líquidos, p. ej., tris(1-cloro-2-propil)fosfato (TCPP), trietilfosfato (TEP), dietilhanofosfonato (DEEP) o dimetilpropanofosfonato (DMPP). Sin embargo, estos agentes ignifugantes impactan, particularmente en el caso de elevados contenidos, negativamente sobre las propiedades físicas de la espuma, en particular sobre la conductividad térmica y la resistencia a la compresión.

Por lo tanto, existe la misión de alcanzar las propiedades contra el fuego requeridas con cantidades lo más pequeñas posibles de agente ignifugante.

Sorprendentemente, también el estabilizador de la espuma tiene una influencia significativa sobre el comportamiento frente al fuego. En el caso de variar el estabilizador manteniendo una proporción constante de agente ignifugante de una formulación, las alturas de las llamas en el ensayo con el quemador pequeño según la norma DIN 4102 pueden diferenciarse en varios centímetros. De manera correspondiente, para alcanzar una clase de fuego determinada se requieren, en función del estabilizador empleado, una cantidad distinta de agente ignifugante. Burkhart, G., et al., Proceedings of the UTECH 1996 Conference, Documento 58, describe el desarrollo de estabilizadores de la espuma de silicona con los cuales se pueden alcanzar valores particularmente buenos en el ensayo según la norma DIN 4102.

Representantes típicos de los estabilizadores de la espuma de silicona con una influencia positiva sobre el comportamiento frente al fuego son, por ejemplo, CD 193 de Air Products o Tegostab® B 8450 y Tegostab® B 8486 de la razón social Goldschmidt GmbH.

- 5 El empleo de estos productos para la producción de espuma rígida ignifugante pertenece al estado conocido de la técnica.

Estos productos optimizados en relación con el comportamiento frente al fuego son inferiores, sin embargo, en relación con su efecto como estabilizador de la espuma a los clásicos estabilizadores de la espuma de silicona, es decir, la conductividad térmica de la espuma rígida muestra valores superiores que con los productos clásicos y bajo condiciones críticas – por ejemplo en la espumación de chapas pintadas – se manifiestan de manera reforzada defectos en la espuma tales como espacios huecos o condensaciones en la superficie de la espuma.

En la producción de espumas rígidas que alcanzan una determinada clase de fuego, se tiene, por consiguiente, la elección entre dos alternativas: o bien se utiliza un estabilizador de la espuma clásico y muy activo, pero entonces se requiere un mayor contenido en agentes ignifugantes, lo cual, junto a un inconveniente comercial, conduce también a determinadas mermas en las propiedades deseadas de la espuma, o se elige un estabilizador optimizado en relación con el comportamiento frente al fuego que posee una actividad menor y, por consiguiente, no posibilita de nuevo las propiedades óptimas de la espuma.

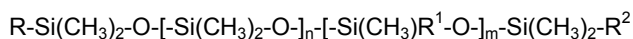
Una misión de la invención era el desarrollo de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato y las formulaciones en la que se fundamentan, los cuales ofrecen propiedades de uso particularmente ventajosas tales como una baja conductividad térmica y una buena calidad de la superficie. Además, era misión desarrollar espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato ignifugantes que alcanzasen una clase del fuego exigida (p. ej. B2) con una cantidad comparativamente pequeña de agente ignifugante. El enfoque particular se encontraba en la combinación de buenas propiedades de uso y la ignifugación en una espuma rígida de poliuretano o poli-isocianurato.

Otra misión era desarrollar elementos compuestos de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato, en particular en unión con materiales metálicos que ofrezcan una suficiente ignifugación y, al mismo tiempo, ventajosas propiedades de uso tales como una baja conductividad térmica y una buena calidad de la superficie.

Sorprendentemente, se encontró ahora que estabilizadores de la espuma de poliétersiloxano de un determinado tipo estructural, cuya característica esencial la representa la denominada sustitución α, ω (= sustituyentes de políeter en el extremo de la cadena del siloxano), no sólo aúnan entre sí los objetivos de comportamiento, antagonistas entre sí, de la elevada actividad y del fomento de las propiedades ignifugantes, sino que incluso muestran un efecto sinérgico en combinación con agentes ignifugantes seleccionados.

Por lo tanto, un objeto de la invención es un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato mediante reacción de un isocianato con un poliol en presencia de estabilizadores de la espuma, catalizadores de uretano y/o isocianurato, agua, opcionalmente otros agentes propulsores, opcionalmente agentes ignifugantes y opcionalmente otros aditivos (tales como materiales de carga, emulsionantes, estabilizadores orgánicos puros y tensioactivos, reductores de la viscosidad, colorantes, antioxidantes, estabilizadores de UV, antiestáticos), caracterizado porque en calidad de estabilizadores de la espuma se utilizan uno o varios compuestos de la fórmula general (I)

45



en donde los sustituyentes e índices tienen el significado siguiente

50 R, R¹, R², iguales o diferentes = -(CH₂)_x-O-(CH₂-CHR'O)_y-R''

n+m+2 = 10 a 45, preferiblemente 10 a 40,

m = 0 a 2,

55

x = 3 a 10, preferiblemente 3,

y = 1 a 19, preferiblemente 5 a 19,

R' = H, -CH₃, -CH₂CH₃, radicales fenilo, preferiblemente con al menos 50% de los R' = H, de

manera particularmente preferida con al menos 90% de los $R' = H$

$R'' = H$, radicales alquilo, acilo, preferiblemente H , CH_3 , $COCH_3$, de manera particularmente preferida $R'' = H$.

Esencial para la invención para los estabilizadores de la espuma de poliétersiloxano de acuerdo con la invención es que los sustituyentes poliéter se encuentren en los dos extremos de la cadena de siloxano (sustitución Adicionalmente, también puede estar presente un número limitado de sustituyentes poliéter en los átomos de silicio en el interior de la cadena de siloxano.

Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos como estabilizadores de la espuma en formulaciones para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato.

Otro objeto de la invención son formulaciones espumables para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato mediante reacción de un isocianato con un poliol en presencia de estabilizadores de la espuma, catalizadores de uretano y/o isocianurato, agua, agentes ignífugantes con contenido en fósforo, opcionalmente otros agentes propulsores y opcionalmente otros aditivos, que se caracterizan porque como estabilizadores de la espuma se utilizan uno o varios compuestos de la fórmula general (I).

Otro objeto de la invención es el uso de las formulaciones espumables para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato ignífugantes.

Otro objeto de la invención es uso de las formulaciones espumables para la producción de materiales compuestos de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato ignífugantes.

Si se comparan los estabilizadores de la espuma de acuerdo con la invención con poliétersiloxanos análogos sin sustitución α , ω (misma longitud de la cadena de siloxano, mismo número de sustituyentes poliéter y mismo tipo de los poliéteres, pero encontrándose los sustituyentes poliéter exclusivamente en átomos de silicio en el interior de la cadena de siloxano), entonces los estabilizadores de acuerdo con la invención muestran ventajas técnicas de aplicación en relación con la conductividad térmica y la estructura de la superficie de las espumas rígidas obtenidas con su aplicación.

Además, mediante los poliétersiloxanos de acuerdo con la invención se mejora la solubilidad del sistema (= solubilidad de la formulación de poliol, catalizadores, del poliétersiloxano y del agente propulsor) en comparación con poliétersiloxanos análogos sin sustitución α , ω .

Mediante el empleo de la sustitución α , ω se pueden realizar estabilizadores de la espuma para espumas rígidas ignífugantes que, con respecto al estado conocido de la técnica, ofrecen una combinación mejor de las propiedades en relación con el comportamiento frente al fuego y la estabilización de las celdillas, es decir, que no sólo muestran un buen comportamiento frente al fuego o no sólo muestran una elevada actividad, sino que unen entre sí ambas propiedades.

Los estabilizadores de acuerdo con la invención se pueden emplear en las formulaciones habituales para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato consistentes en uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato, uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos con respecto al isocianato, catalizadores para las reacciones isocianato-poliol y/o isocianato-agua y/o la trimerización de isocianato, estabilizadores de la espuma de poliétersiloxano con una estructura especificada con mayor detalle en lo que sigue, agua, opcionalmente agentes propulsores físicos, opcionalmente agentes ignífugantes y, eventualmente, otros aditivos.

Isocianatos adecuados en el sentido de esta invención son todos los isocianatos orgánicos polifuncionales tales como, por ejemplo, 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), toluendiisocianato (TDI), hexametilendiisocianato (HMDI) e isoforondiisocianato (IPDI). Particularmente adecuado es la mezcla conocida como "MDI polímero" ("MDI bruto") a base de MDI y análogos de mayor punto de condensación con una funcionalidad media de 2 a 4.

Polioles adecuados en el sentido de esta invención son todas las sustancias orgánicas con varios grupos reactivos frente a isocianatos así como sus preparados. Polioles preferidos son todos los poliéter-polioles y poliéster-polioles utilizados habitualmente para la producción de espumas rígidas. Los poliéter-polioles se obtienen mediante reacción de alcoholes polivalentes o aminas con óxidos de alqueno. Los poliéster-polioles se basan en ésteres de ácidos

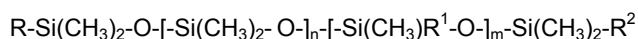
carboxílicos polivalentes (la mayoría de las veces ácido ftálico o ácido tereftálico) con alcoholes polivalentes (la mayoría de las veces glicoles).

5 Una relación adecuada de isocianato y poliol, expresada como el índice de la formulación, se encuentra en el intervalo de 80 a 500, preferiblemente 100 a 350.

10 Catalizadores adecuados en el sentido de esta invención son sustancias que catalizan la reacción del gel (isocianato-poliol), la reacción del agente propulsor (isocianato-agua) o la dimerización o trimerización del isocianato. Ejemplos típicos son las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilentriamina, pentametildipropilentriamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, compuestos de estaño tal como dilaurato de dibutil-estaño y sales de potasio tales como acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio.

15 Cantidades de uso adecuados se orientan en función del tipo de catalizador y, habitualmente, se encuentran en el intervalo de 0,05 a 5 pphp (= partes en peso referidas a 100 partes en peso de poliol) o de 0,1 a 10 pphp para sales de potasio.

20 Los estabilizadores de la espuma de poliétersiloxano utilizados de acuerdo con la invención de la fórmula general (I)



R, R¹, R², iguales o diferentes = -(CH₂)_x-O-(CH₂-CHR'O)_y-R"

25 son copolímeros que son compuestos polidispersos condicionados por la producción, de modo que en relación con los parámetros n, m, x e y sólo pueden indicarse valores medios.

30 Los poliétersiloxanos de acuerdo con la invención se distinguen por una longitud media de la cadena de siloxano de n+m+2 = 10 a 45, preferiblemente 10 a 40, un número de sustituyentes poliéter situados en el interior de m = 0 a 2 y sustituyentes poliéter que se componen de un "enlazador" en forma de x = 3 a 10 grupos metileno (preferiblemente 3) y un número de y = 1 a 19, preferiblemente 5 a 19 unidades de óxido de alquileño.

35 En el caso de estas unidades de óxido de alquileño se trata de óxido de etileno, opcionalmente óxido de propileno, opcionalmente óxido de butileno y opcionalmente óxido de estireno en una secuencia arbitraria, ascendiendo la proporción cuantitativa de sustancia de óxido de etileno preferiblemente al menos del 50%, de manera particularmente preferida al menos del 90%. El grupo extremo de los poliéteres es un grupo OH libre, un grupo alquiléter (preferiblemente metilo) o un éster, que resulta por esterificación del grupo OH con un ácido carboxílico arbitrario (preferiblemente ácido acético). Son particularmente preferidos poliéteres con una función OH libre.

40 Los poliéteres en una molécula pueden ser iguales entre sí o diferentes, en la medida en que todos los componentes de la mezcla de poliéteres satisfagan la definición anterior. Además, están también incluidas mezclas de diferentes poliétersiloxanos, siempre que los valores medios de la mezcla caigan dentro de los intervalos arriba mencionados o un componente corresponda a la definición anterior.

45 Cantidades de partida adecuadas de estabilizadores de la espuma de poliétersiloxano se encuentran en 0,5 a 5 pphp, preferiblemente en 1 a 3 pphp.

50 Contenidos en agua adecuados en el sentido de esta invención dependen de si, adicionalmente al agua, se emplean o no además agentes propulsores físicos. En el caso de espumas impulsadas puramente mediante agua, los valores se encuentran típicamente en 1 a 20 pphp, y en el caso de que se empleen adicionalmente otros agentes propulsores, la cantidad de partida se reduce habitualmente a 0,1 a 5 pphp.

55 Agentes propulsores físicos adecuados en el sentido de esta invención son gases, por ejemplos CO₂ licuado, y líquidos fácilmente volátiles, por ejemplo hidrocarburos con 4 a 5 átomos de carbono, preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferiblemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluoroclorados, preferiblemente HCFC 141b, compuestos con contenido en oxígeno tales como formiato de metilo y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferiblemente 1,2-dicloroetano.

Junto al agua y, eventualmente, agentes propulsores físicos, también pueden emplearse otros agentes propulsores

químicos que reaccionan con isocianatos bajo desprendimiento de gas tales como, por ejemplo, ácido fórmico.

Agentes ignifugantes adecuados en el sentido de esta invención son preferiblemente compuestos de fósforo orgánico líquidos tales como fosfatos orgánicos exentos de halógeno, p. ej. trietilfosfato (TEP), fosfatos halogenados, p. ej. tris(1-cloro-2-propil)fosfato (TCPP) y tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP) y fosfonatos orgánicos, p. ej. dimetilmetanofosfonato (DMMP), dimetilpropanofosfonato (DMPP), o sólidos tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Además de ello, en calidad de agentes ignifugantes son adecuados compuestos halogenados, por ejemplo polioles halogenados, así como sólidos tales como grafito expandible y melamina

Una formulación de espuma rígida de poliuretano o poli-isocianurato típica en el sentido de esta invención la proporcionaría una densidad de 20 a 50 kg/m³ y tendría la siguiente composición:

Tabla 1

Componente	Proporción en peso
Poliol	100
Catalizador de amina	0,05 a 5
Catalizador de trimerización de potasio	0 a 10
Poliétersiloxano	0,5 a 5
Agua	0,1 a 20
Agente propulsor	0 a 40
Agente ignifugante	0 a 50
Índice de isocianato: 80 a 500	

La elaboración de las formulaciones de acuerdo con la invención para formar espumas rígidas puede tener lugar según todos los procedimientos habituales para el experto en la materia, por ejemplo en el procedimiento de mezclado a mano y, preferiblemente, con ayuda de máquinas de espumación a alta presión. En el caso de elementos compuestos metálicos, la producción puede tener lugar tanto de forma discontinua como también de forma continua en el denominado procedimiento de doble banda.

El procedimiento habitual para la producción de los estabilizadores de la espuma de poliétersiloxano de acuerdo con la invención consiste en la hidrosililación catalizada por un metal de transición de los poliéteres olefinicamente insaturados con siloxanos SiH-funcionales, y es estado conocido.

Ejemplo: Poliétersiloxano I (PES I)

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG incorporado, refrigerador a reflujo y termómetro interno se calientan con agitación hasta 70°C 243,4 g de un alilpolioxialquilenol con un peso molecular medio de 644 g/mol y una proporción de óxido de propileno de 8% con 100 g de un copolímero de ω -dimetilhidrógeno-poli(metilhidrógeno)-dimetilsiloxano con una proporción de hidrógeno de 2,7 val/kg. Se añaden 5 ppm de un catalizador de platino (catalizador de Karstedt). La conversión, determinada por volumetría de gases, es al cabo de dos horas cuantitativa.

Ejemplo: PES II

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG incorporado, refrigerador a reflujo y termómetro interno se calientan con agitación hasta 70°C 198,4 g de un alilpolioxialquilenol con un peso molecular medio de 644 g/mol y una proporción de óxido de propileno de 8% con 100 g de un copolímero de ω -dimetilhidrógeno-poli(metilhidrógeno)-dimetilsiloxano con una proporción de hidrógeno de 2,2 val/kg. Se añaden 5 ppm de un catalizador de platino (catalizador de Karstedt). La conversión, determinada por volumetría de gases, es al cabo de dos horas cuantitativa.

Ejemplo: PES III

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG incorporado, refrigerador a reflujo y termómetro interno se calientan con agitación hasta 70°C 148,5 g de un alilpolioxialquilenol con un peso molecular medio de 663 g/mol y una proporción de óxido de propileno de 18% con 100 g de un copolímero de α,ω -dimetilhidrógeno-poli(metilhidrógeno)-dimetilsiloxano con una proporción de hidrógeno de 1,6 val/kg. Se añaden 5 ppm de un

catalizador de platino (catalizador de Karstedt). La conversión, determinada por volumetría de gases, es al cabo de dos horas cuantitativa.

Ejemplo Comparativo (no de acuerdo con la invención): PES IV

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml con agitador KPG incorporado, refrigerador a reflujo y termómetro interno se calientan con agitación hasta 70°C 148,5 g de un alilpolioxialquilenol con un peso molecular medio de 663 g/mol y una proporción de óxido de propileno de 18% con 100 g de un copolímero de poli(metilhidrógeno)-dimetilsiloxano con una proporción de hidrógeno de 1,6 val/kg. Se añaden 5 ppm de un catalizador de platino (catalizador de Karstedt). La conversión, determinada por volumetría de gases, es al cabo de dos horas cuantitativa.

Las ventajas técnicas de aplicación con respecto al estado conocido de la técnica que hace posible el empleo de los estabilizadores de la espuma de acuerdo con la invención en las formulaciones de espuma rígida se indican en lo que sigue con ayuda de ejemplos de aplicación.

Ejemplos de aplicación

La realización de las espumaciones comparativas tuvo lugar en el procedimiento de mezcladura a mano. Para ello, se pesaron en un vaso de precipitados poliol, agente ignifugante, catalizadores, agua, estabilizador de la espuma convencional o bien de acuerdo con la invención y agente propulsor, y se mezclaron con un agitador de paletas (diámetro de 6 cm) durante 30 s a 1.000 rpm. Mediante un pesaje renovado, se determinó la cantidad de agente propulsor evaporado durante el proceso de mezcladura y se completó de nuevo. Ahora se añadió el MDI, la mezcla de reacción se agitó con el agitador descrito durante 5 s a 3.000 rpm y se trasladó a un molde de aluminio termostatzado a 50°C de un tamaño de 50 cm x 25 cm x 5 cm, que estaba revestido con una lámina de polietileno. La cantidad de partida de formulación de espuma estaba en este caso dimensionada de manera que se encontraba un 10% por encima de la cantidad necesaria para la carga mínima del molde.

Un día después de la espumación, se analizaron las espumas. La superficie y los defectos internos se enjuiciaron subjetivamente con ayuda de una escala del 1 al 10, representando 10 una espuma no dañada y 1 una espuma dañada de manera extremadamente intensa. La estructura de los poros (número medio de las celdillas por cada 1 cm) se enjuició ópticamente sobre una superficie de corte mediante comparación con espumas comparativas. El índice de la conductividad térmica se midió en discos de 2,5 cm de espesor con un aparato del tipo Heston Control a temperaturas en la cara inferior y en la cara superior de la muestra de 10°C y 36°C. La proporción porcentual en volumen de celdillas cerradas se determinó con un aparato del tipo AccuPyc 1330 de la razón social Micromeritics. Las resistencias a la compresión de las espumas se midieron en probetas en forma de dado con una longitud de la arista de 5 cm según la norma DIN 53421 hasta una compresión de 10% (se indica el esfuerzo de compresión máximo que aparece en este intervalo de medición). En cada caso, se solicitaron varias probetas en la dirección de ascenso de la espuma. El comportamiento frente al fuego de las espumas se examinó en base a la norma DIN 4102 en un ensayo de quemador pequeño correspondiente. Se indica en cada caso la altura máxima de la llama que se observó en el espacio de 15 s de formación de la llama, promediado a lo largo de varias probetas.

Todos los estabilizadores de la espuma utilizados están recopilados en las Tablas 2a y 2b.

Tabla 2a: Estabilizadores de acuerdo con la invención

Estructura:	
$\text{R-Si(CH}_3)_2\text{-O-[-Si(CH}_3)_2\text{-O-]}_n\text{-[-Si(CH}_3)_2\text{-O-]}_m\text{-Si(CH}_3)_2\text{-R}$	
$\text{R = -(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2\text{-CHR}'\text{-O)}_y\text{-H}$	
Denominación	Parámetros estructurales
PES I	n=16, m=2, y=13, R'=H (92%), CH ₃ (8%)
PES II	n=21, m=2, y=13, R'=H (92%), CH ₃ (8%)
PES III	n=22, m=1, y=13, R'=H (82%), CH ₃ (18%)

Tabla 2b: Estabilizadores no de acuerdo con la invención (Ejemplos Comparativos)

Estructura:	
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O-}[\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]_n\text{-}[\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{R-O-}]_m\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	
$\text{R} = \text{-(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2\text{-CHR'-O)}_y\text{-H}$	
Denominación	Parámetros estructurales
PES IV	n=20, m=3, y=13, R'=H (82%), CH ₃ (18%)
Tegostab® B 8450* Tegostab® B 8462 Tegostab® B 8474 Tegostab® B 8486 Tegostab® B 8512 Tegostab® B 8513 Tegostab® B 8522 Tegostab® B 8871 DC 193 de Air Products	

* Tegostab es una marca de Goldschmidt GmbH

5 1. Sistemas de espuma dura de PUR de la clase de fuego B2 para elementos compuestos metálicos

Se utilizaron tres formulaciones distintas adaptadas a este campo de aplicación (véase la Tabla 3).

Tabla 3: Formulaciones para el Ejemplo 1

10

Componente	Formulación A	Formulación B	Formulación C
Poliéterpoliol	Mezcla A	Mezcla B	Mezcla C
	75 partes	85 partes	70 partes
DMPP	25 partes		
TCPP		15 partes	30 partes
PMDETA	0,2 partes	----	0,2 partes
DMCHA	1,5 partes	2,0 partes	2,0 partes
Agua	0,7 partes	2,5 partes	1,0 partes
n-pentano	7,0 partes	---	6,0 partes
Estabilizador	2,0 partes	2,0 partes	2,0 partes
MDI*	150 partes	180 partes	140 partes

* MDI polímero, 200 mPa*s, 31,5% de NCO, funcionalidad 2,7

Los resultados están recopilados en la Tabla 4.

15 Tabla 4: Resultados para el Ejemplo 1

Estabili- zador	Defectos arriba/ abajo/dentro	Celdillas/ cm	Valor λ [mW/m*K]	Carácter cerrado de celdillas [%]	Resisten- cia a la compre- sión [kPa]	Densidad [kg/m ³] total/ núcleo	Altura de la llama (DIN 4102) [mm]
Formulación A							
B 8512	7 / 9 / 9	36-40	23,3	94,1	150	42,0 / 37,5	180
B 8522	5 / 9 / 7	36-40	23,4	94,0	170	42,5 / 37,6	175
B 8450	6 / 8 / 7	32-36	23,9	95,0	175	42,6 / 37,4	135
B 8486	6 / 9 / 8	36-40	23,7	95,1	190	41,9 / 37,7	135

DC 193	6 / 9 / 8	36-40	23,8	94,7	190	42,2 / 37,1	135
PES I	7 / 9 / 8	36-40	23,5	94,0	195	42,3 / 38,1	130
PES II	7 / 9 / 8	36-40	23,4	94,7	160	42,2 / 37,4	135
Formulación B							
B 8450	7 / 8 / 6	32-36	25,7	90,7	205	42,2 / 37,4	120
B 8486	6 / 8 / 7	32-36	25,0	92,3	210	42,0 / 37,0	115
DC 193	6 / 8 / 7	32-36	25,6	91,6	215	42,5 / 37,4	115
PES I	6 / 8 / 7	32-36	24,9	91,0	215	42,2 / 37,2	105
PES II	7 / 9 / 7	32-36	24,6	92,2	185	42,7 / 37,6	105
Formulación C							
B 8450	7 / 8 / 7	36-40	23,5	91,8	185	42,8 / 38,3	145
B 8486	7 / 9 / 7	40-44	22,9	92,7	170	43,2 / 38,9	150
DC 193	7 / 9 / 7	40-44	23,2	91,7	175	42,9 / 38,1	150
PES I	8 / 9 / 7	40-44	22,7	93,4	185	42,5 / 38,5	150
PES II	8 / 9 / 7	44-48	22,2	93,0	180	42,8 / 38,6	150

Los datos de la formulación A demuestran que estabilizadores muy activos convencionales tales como TEGOSTAB B 8512 y TEGOSTAB B 8522 ofrecen ciertamente ligeras ventajas en la conductividad térmica, pero en el ensayo del fuego se separan muy difícilmente. Con estos estabilizadores no se alcanza una clasificación en la clase de fuego B2 o bien se requeriría una modificación de la formulación bajo un aumento masivo del contenido en agente ignifugante. Con los estabilizadores TEGOSTAB B 8450, TEGOSTAB B 8486 y DC 193 no de acuerdo con la invención y optimizados en relación con la protección frente a la llama y los estabilizadores PES I y PES II de acuerdo con la invención, la formulación A alcanza en todos los casos la clasificación en la clase de fuego B2, ofreciendo los estabilizadores de acuerdo con la invención la combinación mejor compensada a base de una escasa conductividad térmica y buenos resultados en el ensayo del fuego. Aún esencialmente más claras resultan las ventajas de los estabilizadores de acuerdo con la invención en las formulaciones B y C. En el caso de resultados igualmente buenos o mejores en el ensayo del fuego según la norma DIN 4102, las espumas producidas con estabilizadores de acuerdo con la invención muestran conductividades térmicas esencialmente mejores que con productos no de acuerdo con la invención, optimizados con relación con la protección frente a la llama.

Un gran problema en la producción de elementos compuestos metálicos son los defectos de la espuma en forma de espacios huecos que resultan durante la espumación de chapas pintadas en la superficie límite inferior entre la chapa y el núcleo de la espuma. Estos efectos se pueden vislumbrar sobre la superficie de los elementos compuestos y, de esta manera, dan lugar a reclamaciones.

Según una concepción generalmente aceptada, los aditivos de pinturas, ante todo aditivos de igualación y desaireadores son la causa de estos defectos de la superficie. Estos aditivos de la pintura se difunden durante la espumación de la superficie de la pintura en una formulación de PUR recientemente aplicada y actúan allí de forma desespumante, de modo que en la superficie límite entre la pintura y la espuma de PUR puede aparecer un colapso local de la espuma.

La sensibilidad de una formulación de espuma con respecto a contaminaciones desespumantes depende de su composición, en particular del estabilizador de la espuma. De la manera más sencilla, esta sensibilidad se puede comparar incorporando con agitación en la formulación una cantidad definida de un desespumante y enjuiciando la estructura de la espuma producida con ello.

La Figura 1 muestra un experimento de este tipo, en el que a la formulación C se le añadió 1 parte de un aditivo de

igualación de pinturas, y esta mezcla se espumó tanto utilizando el estabilizador DC 193 no de acuerdo con la invención como también el estabilizador PES II de acuerdo con la invención. El elevado potencial de estabilización de la estructura de acuerdo con la invención se manifiesta en una espuma sin defectos, mientras que fuertes defectos de la espuma indican una elevada sensibilidad con respecto a desespumantes en el caso de utilizar DC 193.

2. Sistema de espuma rígida de PIR para planchas insonorizadoras producidas de forma continua

Se utilizaron dos formulaciones distintas, adaptadas a este campo de aplicación (véase la Tabla 5) que fueron espumadas con cuatro estabilizadores de la espuma no de acuerdo con la invención y un estabilizador de la espuma de acuerdo con la invención.

Tabla 5: Formulaciones para el Ejemplo 2

Componente	Formulación D	Formulación E
Poliol	Stepan PS 2352 100 partes	Invista Terate 3522 100 partes
TCP	15 partes	10 partes
PMDETA	0,2 partes	0,2 partes
Octoato de potasio (al 75% en DEG)	4,0 partes	4,0 partes
Agua	0,4 partes	0,4 partes
n-pentano	20 partes	20 partes
Estabilizador	2,0 partes	2,0 partes
MDI*	200 partes	195 partes

* MDI polímero, 200 mPa*s, 31,5% de NCO, funcionalidad 2,7

Los resultados están recopilados en la Tabla 6

Tabla 6: Resultados para el Ejemplo 2

Estabilizador	Defectos arriba/abajo/dentro	Celdillas/cm	Valor λ [mW/m ² *K]	Carácter cerrado de celdillas [%]	Resistencia a la compresión [kPa]	Densidad [kg/m ³] total/núcleo	Altura de la llama (DIN 4102) [mm]
Formulación D							
B 8512	6 / 7 / 8	44-48	22,6	93,7	175	38,2 / 34,8	155
B 8513	5 / 7 / 8	44-48	22,5	96,5	140	38,6 / 35,0	175
B 8522	6 / 7 / 9	44-48	22,8	94,5	165	38,8 / 34,8	155
B 8871	6 / 8 / 9	44-48	22,6	94,0	165	38,5 / 35,1	160
PES II	6 / 8 / 9	44-48	22,6	92,9	165	38,5 / 35,2	145
Formulación E							
B 8512	5 / 5 / 6	44-48	23,0	93,4	135	36,7 / 33,4	170
B 8513	5 / 6 / 5	36-40	23,7	91,0	145	37,2 / 33,5	190
B 8522	5 / 5 / 6	40-44	23,7	93,6	170	37,5 / 33,4	165
B 8871	5 / 5 / 6	40-44	23,1	94,3	165	37,0 / 32,7	170
PES II	6 / 5 / 7	44-48	23,0	94,0	180	37,0 / 33,2	145

Los datos demuestran que el estabilizador de la espuma PES II de acuerdo con la invención ofrece la combinación mejor compensada a base de escasa conductividad térmica y buenos resultados en el ensayo del fuego.

3. Sistema de espuma rígida de PUR para el aislamiento de muebles refrigeradores

Se utilizó una formulación adaptada a este sector de aplicación (véase la Tabla 7) que fue espumada con tres estabilizadores de la espuma no de acuerdo con la invención y un estabilizador de la espuma de acuerdo con la invención. Desviándose de la realización actual, en esta ocasión se utilizó una máquina de espumación a alta presión de Cannon con un cabezal mezclador del tipo FPL-HP 14 (presión de la cámara mezcladora 138 bar, rendimiento 20 kg/min), con la cual se incorporó la formulación en un molde de aluminio termostatzado a 45°C y un tamaño de 200 cm x 20 cm x 5 cm. La cantidad de partida de formulación de espuma se dimensionó en este caso de modo que se encontraba un 10% por encima de la cantidad necesaria para el llenado mínimo del molde.

Tabla 7: Formulación para el Ejemplo 3

Componente	Formulación F
Mezcla de polioles	100 partes
DMCHA	3,0 partes
Agua	1,5 partes
HFC 245fa	33 partes
Estabilizador	2,5 partes
MDI*	140 partes

* MDI polímero, 200 mPa*s, 31,5% de NCO, funcionalidad 2,7

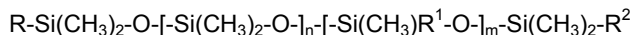
Los resultados representados en la Tabla 8 demuestran que los estabilizadores de la espuma de acuerdo con la invención no sólo se pueden aplicar para espumas rígidas ignifugadas, sino que también pueden ofrecer ventajas en el caso de sistemas no ignifugados para la aplicación como material de aislamiento en muebles refrigeradores.

Tabla 8: Resultados para el Ejemplo 3

Estabili- zador	Densidad en el llenado mínimo [kg/m ³]	Defectos arriba/ abajo/ dentro	Valor λ [mW/m*K]
Formulación F			
B 8462	29,3	7 / 6 / 7	19,9
B 8474	30,4	7 / 7 / 7	19,3
PES III	29,3	7 / 6 / 7	19,0
PES IV	29,6	6 / 6 / 6	20,4

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato mediante reacción de un isocianato con un poliol en presencia de estabilizadores de la espuma, catalizadores de uretano y/o isocianurato, agua, opcionalmente otros agentes propulsores, opcionalmente agentes ignifugantes y opcionalmente otros aditivos, caracterizado porque en calidad de estabilizadores de la espuma se utilizan uno o varios compuestos de la fórmula general (I)



en donde los sustituyentes e índices tienen el significado siguiente

R, R¹, R², iguales o diferentes = -(CH₂)_x-O-(CH₂-CHR'O)_y-R"

R' = H, -CH₃, -CH₂CH₃, radicales fenilo,

R" = H, radicales alquilo, acilo,

n+m+2 = 10 a 45,

m = 0 a 2,

x = 3 a 10,

y = 1 a 19.

2.- Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque al menos el 50% de los R' son H.

3.- Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado porque R" es H.

4.- Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en n+m+2 = 10 a 40.

5.- Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque x = 3 e y = 5 a 19.

6.- Uso de los compuestos de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, como estabilizadores de la espuma en formulaciones para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato.

7.- Formulación espumable para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poli-isocianurato mediante reacción de un isocianato con un poliol en presencia de estabilizadores de la espuma, catalizadores de uretano y/o isocianurato, agua, opcionalmente agentes ignifugantes con contenido en fósforo, opcionalmente otros agentes propulsores y opcionalmente otros aditivos, caracterizada porque como estabilizadores de la espuma se utilizan uno o más compuestos de la fórmula general (I).

8.- Uso de las formulaciones espumables de acuerdo con la reivindicación 7 para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato ignifugadas.

9.- Uso de las formulaciones espumables de acuerdo con la reivindicación 7 para la producción de materiales compuestos de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato ignifugados.



Figura 1:
Formulación C, mezclada con 1 parte de un aditivo para pinturas, a la izquierda con el estabilizador DC 193, a la derecha con PES II