

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 663**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/40** (2006.01)  
**C08G 18/63** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03748118 .1**  
96 Fecha de presentación: **06.10.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1554329**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Procedimiento para obtención de espumas duras de poliuretano con polioles graft**

30 Prioridad:  
**15.10.2002 DE 10248084**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.05.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**ZASCHKE, Bernd;**  
**EMGE, Andreas;**  
**KNORR, Gottfried;**  
**MALOTKI, Peter y**  
**SEIFERT, Holger**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 381 663 T3**

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

**DESCRIPCION**

Procedimiento para la obtención de espumas duras de poliuretano con polioles graft

Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de espumas duras de poliuretano mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

5 Las espumas duras de poliuretano son conocidas desde hace tiempo, y se emplean predominantemente para el aislamiento al calor y al frío, por ejemplo en aparatos de refrigeración, en depósitos de agua caliente, en tubos de calefacción, o en construcción, a modo de ejemplo en elementos tipo sandwich. Se encuentra una sinopsis recopilatoria sobre la obtención y aplicación de espumas duras de poliuretano, a modo de ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane 1ª edición 1966, editado por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, 2ª edición 1983,  
10 editado por Dr. Günter Oertel, y 3ª edición 1993, editada por Dr. Günter Oertel, editorial Carl Hanser, München, Viena.

En la obtención técnica de espumas duras de poliuretano, en especial de elementos tipo sandwich, o la obtención de aparatos refrigerantes, es especialmente significativo el endurecimiento de espumas.

15 Mediante tiempos de desmoldeo más rápidos se aumenta la capacidad de las líneas de producción existentes, sin que sean necesarias más inversiones en la técnica de máquinas. En la obtención de elementos tipo sandwich, en endurecimiento más rápido permite una velocidad de doble banda más rápida, y con ello un rendimiento más elevado por unidad de tiempo.

En el estado de la técnica se conoce una serie de posibilidades para reducir los tiempos de desmoldeo.

De este modo, la DE19630787 describe poliuretanos con endurecimiento mejorado mediante el empleo de polioles que contienen amina.

20 La CA 2135352 describe poliuretanos con buen comportamiento de desmoldeo mediante empleo de un polioli iniciado con sacarosa.

Según la JP 07082335 se mejora el desmoldeo mediante el empleo de una mezcla constituida por 1,3,5-tris(3-aminopropil)hexahidro-s-triazina, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter como catalizadores.

25 Según la JP 2001158815 se consigue un buen desmoldeo mediante el empleo de una mezcla de alcoholes de poliéster aromáticos con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 405-500 mgKOH/g y una funcionalidad de 2 a 3, y alcoholes de poliéter a base de TDA y óxido de propileno y/u óxido de butileno con un índice de hidroxilo entre 300-450 mgKOH/g y una funcionalidad de 3 a 4.

Según la JP 10101762 se consigue un buen desmoldeo mediante un polioli de sacarosa-óxido de alquileo con un peso molecular por encima de 300 y una funcionalidad por encima de 3.

30 Según la JP 02180916 se consigue un buen desmoldeo mediante un poliesterol aromático con una funcionalidad entre 2,2 y 3,6, y un índice de hidroxilo entre 200 y 550 mgKOH/g, obtenido mediante esterificado de un ácido policarboxílico aromático con dietilenglicol y un alcohol trifuncional.

35 Por consiguiente, tanto para espumas para la aplicación en aparatos refrigerantes, como también para elementos tipo sandwich, se trabaja típicamente con una catálisis modificada y/o con polioles altamente funcionales o iniciados con amina, con reactividad propia, con índice de hidroxilo elevado, para conseguir un reticulado elevado, y con ello un endurecimiento más rápido.

Mediante el reticulado elevado se reduce frecuentemente la fluidez de la mezcla de reacción, de modo que es necesaria una cantidad elevada de material para llenar una cavidad (por ejemplo una herramienta de moldeo o una carcasa de nevera).

40 Era tarea de la invención poner a disposición espumas duras de poliuretano que se distinguieran por buen endurecimiento y buena aptitud para desmoldeo con un comportamiento de fluidez óptimo, así como buenas propiedades mecánicas, en especial buena resistencia a la presión.

Sorprendentemente, la tarea se pudo solucionar estando constituido el componente de polioli por polioles graft en una parte o por completo.

45 Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de espumas duras de poliuretano mediante reacción de

- a) poliisocianatos con
  - b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
  - c) catalizadores,
  - d) agentes propulsores,
- 5 caracterizado porque los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato contienen al menos un poliol graft, obtenible mediante polimerización in situ de monómeros con insaturación etilénica en alcoholes de poliéter. Otro objeto de la invención son las espumas duras de poliuretano obtenibles conforme al procedimiento según la invención.
- 10 Las espumas duras de poliuretano obtenidas conforme al procedimiento según la invención presentan habitualmente células cerradas, es decir, la fracción de células cerradas en la espuma es al menos un 88 %, preferentemente al menos un 95 %.
- Los polioles graft empleados según la invención se pueden emplear en una cantidad hasta un 100 % en peso. El empleo se efectúa preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 70 % en peso, referido respectivamente al componente b).
- 15 En la obtención de aparatos refrigerantes se efectúa el empleo de polioles graft preferentemente en una cantidad de un 3 % en peso a un 70 % en peso, de modo especialmente preferente de un 3 % en peso a un 50 % en peso, en especial en una cantidad de un 3 % en peso a un 35 % en peso, referido respectivamente al peso de componente b).
- 20 En la obtención de elementos sandwich se emplean los polioles graft preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 35 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 25 % en peso, y en especial un 1 a un 20 % en peso, referido respectivamente al peso de componente b).
- Las mezclas de poliol que contienen polioles graft son casi siempre poco estables al almacenaje. Para hacer elaborables los sistemas, en la obtención de aparatos refrigerantes se efectúa una agitación permanente durante el espumado mecánico.
- 25 En la obtención de elementos tipo sandwich se formulará preferentemente un componente aditivo constituido por un poliol apropiado, como polipropilenglicoles con un peso molecular en el intervalo entre 300 y 1500 g/mol, y el poliol graft, que presenta entonces estabilidad de fases durante semanas a meses. Este se añade con dosificación entonces en la cabeza de mezclado a los demás componentes. La estabilidad al almacenaje de las mezclas de poliol se puede aumentar mediante la presencia de polioles graft empleados según la invención, frecuentemente denominados también polioles polímeros. Estos son dispersiones de polímeros, en la mayor parte de los casos copolímeros de acrilonitrilo-estireno, en un alcohol de poliéter.
- 30 Los polioles graft se pueden obtener mediante polimerización a través de radicales de monómeros, preferentemente acrilonitrilo, estireno, así como, en caso dado, otros monómeros, un macrómero, un moderador, bajo empleo de un iniciador radicalario, casi siempre compuestos azoicos o peroxídicos, en un polieterol, o bien poliesterol, frecuentemente como poliol soporte, como fase continua.
- 35 Los polioles graft se obtienen mediante polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno, o preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en proporción ponderal 90 : 10 a 10 : 90, preferentemente 70 : 30 a 30 : 70, análogamente a los datos de las solicitudes de patente alemanas 1111394, 1222669 (US 3304273, 3383351, 3523093), 1152536 (GB 1040452) y 1152537 (GB 987618).
- 40 Como polioles soporte se aplican compuestos con al menos una funcionalidad de 2 a 8, preferentemente 2 a 6, y un peso molecular medio de 300 a 8000, preferentemente de 300 a 5000 g/mol. El índice de hidroxilo de los compuestos polihidroxílicos asciende en este caso, por regla general, a 20 hasta 160, y preferentemente 28 a 56.
- Macrómeros, también designados estabilizadores, son polieteroles lineales o ramificados con pesos moleculares  $\geq$  1000 g/mol, que contienen al menos un grupo terminal reactivo, con insaturación olefínica. El grupo con insaturación olefínica se puede insertar en un poliol ya existente a través de reacción con anhídridos de ácido carboxílico, como anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato, así como derivados de isocianato, como isocianatos de 3-isopropenil-1,1-dimetilbencilo, metacrilatos de isocianato-etilo. Otra vía es la obtención de un poliol mediante alcoxidación de óxido de propileno y óxido de etileno bajo empleo de moléculas iniciadoras con grupos hidroxilo, y una insaturación etilénica. Se describen ejemplos de tales macrómeros en las patentes US 4 390 645, US 5 364 906, EP 0 461 800, US 4997857, US 5358984, US 5990232, WO 01/04178 y US 6013731.
- 45
- 50

Durante la polimerización a través de radicales se incorporan los macrómeros concomitantemente en la cadena de copolímero. De este modo se forman copolímeros en bloques con un bloque de poliéter y un bloque de poli-acrilonitrilo-estireno, que actúan en la interfase de fase continua y fase dispersa como mediador de fases, y suprimen la aglomeración de partículas de polioli graft. La fracción de macrómeros asciende habitualmente a un 5 hasta un 15 % en peso, referido al peso total de monómeros empleados para la obtención de polioli graft.

Para la obtención de polioles graft se emplean habitualmente moderadores, también denominados agentes de transferencia de cadenas. El empleo y la función de estos moderadores se describe, a modo de ejemplo, en la US 4 689 354, la EP 0 365 986, la EP 0 510 533 y la EP 0 640 633, la EP 008 444, la EP 0731 118 B1. Los moderadores reducen el peso molecular de los copolímeros que se forman mediante transferencia de cadenas del radical en desarrollo, mediante lo cual se reduce el reticulado entre las moléculas de polímero, lo que influye sobre la viscosidad y la estabilidad de dispersión, así como el reticulado entre las moléculas de polímero, lo que influye sobre la viscosidad y al estabilidad de dispersión, así como la filtrabilidad de los polioles graft. La fracción de moderadores asciende habitualmente a un 0,5 hasta un 25 % en peso, referido al peso total de monómeros empleados para la obtención del polioli graft. Moderadores que se emplean habitualmente para la obtención de polioles graft son alcoholes, como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, toluenos, mercaptanos, como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanotiol, tiofenol, tioglicolatos de 2-etilhexilo, tioglicolatos de metilo, ciclohexilmercaptano, así como compuestos de enoléter, morfollinas y  $\alpha$ -(benzoiloxi)estireno.

Para la iniciación de la polimerización a través de radicales se emplean habitualmente compuestos peroxídicos o azoicos, como peróxidos de dibenzoilo, peróxidos de lauroilo, peroxi-2-etilhexanoatos de t-amilo, peróxidos de di-t-butilo, peróxido-carbonatos de diisopropilo, peroxi-2-etilhexanoatos de t-butilo, perpivalatos de t-butilo, perneodecanoatos de t-butilo, perbenzoatos de t-butilo, percronatos de t-butilo, perisobutiratos de t-butilo, peroxi-1-metilpropanoatos de t-butilo, peroxi-2-etilpentanoatos de t-butilo, peroxioctanoatos de t-butilo y perftalatos de di-t-butilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilos), 2,2'-azobisisobutironitrilos (AIBN), dimetil-2,2'-azobisiso-butiratos, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilos) (AMBN), 1,1'-azo-bis(1-ciclohexanocarbonitrilos). La fracción de iniciadores asciende habitualmente a un 0,1 hasta un 6 % en peso, referido al peso total de monómeros empleados para la obtención de polioli graft.

La polimerización a través de radicales para la obtención de polioles graft se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de 70 a 150°C, y a una presión de hasta 20 bar, debido a la velocidad de reacción de monómeros, así como al semiperiodo de iniciadores. Condiciones de reacción preferentes para la obtención de polioles graft son temperaturas de 80 a 140°C, a una presión de presión atmosférica a 15 bar.

En una forma de ejecución del procedimiento según la invención, los polioles graft empleados para el procedimiento según la invención se pueden obtener bajo empleo de polioles soporte, que corresponden a alcoholes de poliéter de espuma blanda habituales y conocidos en sus propiedades. Tales alcoholes de poliéter tienen casi siempre una funcionalidad de 2 a 8, y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 20 y 100 mg KOH/g. Su obtención se efectúa mediante adición de óxido de propileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno a substancias iniciadores con H funcionales, a modo de ejemplo glicerina, trimetilolpropano o glicoles, como etilenglicol o propilenglicol. Como catalizadores para la adición de óxidos de alquileo se pueden emplear bases, preferentemente hidróxidos de metales alcalinos, o complejos de cianuro multimetálicos, los denominados catalizadores DMC. Tales polioles graft tienen casi siempre un índice de hidroxilo en el intervalo entre 10 y 70 mg KOH/g, con un contenido en producto sólido de un 35 a un 60 %.

En una forma especial de ejecución del procedimiento según la invención se emplean como polioles soporte aquellos alcoholes de poliéter que se emplean habitualmente para la obtención de espumas duras de poliuretano. Tales alcoholes de poliéter tienen casi siempre una funcionalidad de 2 a 8 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 y 800 mg KOH/g. Como substancias iniciadoras se emplean alcoholes polifuncionales, como glicerina, trimetilolpropano o alcoholes sacáricos, como sorbita, sacarosa o glucosa, aminas alifáticas, como etilendiamina, o aminas aromáticas, como tolulendiamina (TDA), difenilmetanodiamina (MDA) o mezclas de MDA y polifenileno-polimetileno-poliaminas. Como óxidos de alquileo se emplean óxido de propileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. Tales polioles graft tienen casi siempre un índice de hidroxilo en el intervalo entre 60 y 150 mg KOH/g, con un contenido en producto sólido de un 35 a un 60 %.

Mediante el empleo de tales polioles graft se pueden alcanzar densidades de reticulado más elevadas del retículo de poliuretano que con los polioles graft conocidos a base de polioles soporte de espuma blanda.

Los polioles graft empleados según la invención tienen preferentemente un tamaño de partícula de polímeros de 0,1  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ , preferentemente 0,2  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$  con un máximo en el tamaño de partícula a 0,2 hasta 3  $\mu\text{m}$ , preferentemente a 0,2 hasta 2,0  $\mu\text{m}$ . El contenido en producto sólido de los polioles graft se sitúa casi siempre en un intervalo de un 10 a un 60 % en peso, referido al polioli.

Tales polioles graft empleados preferentemente tienen como polioles soporte alcoholes de poliéter con un índice de hidroxilo entre 130 y 240 mg KOH/g, cuya substancia iniciadora es TDA vecinal, al que se adiciona óxido de

propileno o una mezcla constituida por un 5 a un 12 % en peso de óxido de etileno y un 88 a un 95 % en peso de óxido de propileno. Los polioles graft obtenidos de este modo tienen preferentemente un índice de hidroxilo entre 70 y 100 mg KOH/g, un contenido en producto sólido entre un 40 y un 55 % en peso, referido al poliol graft total. Como monómeros se emplea preferentemente una mezcla de acrilonitrilo y estireno en proporción ponderal de 1 : 3 a 3 : 1, preferentemente 1 : 2.

En otra forma de ejecución de tales polioles graft se emplean como polioles soporte alcoholes de poliéter con un índice de hidroxilo en el intervalo de 120 y 240 mg KOH/g, que se obtienen mediante adición de óxidos de alquileo, en especial óxido de propileno, o mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno en sustancias iniciadoras bi- o trifuncionales habituales, como glicoles, glicerina y/o trimetilolpropano. Tales polioles graft tienen preferentemente un índice de hidroxilo en el intervalo entre 70 y 110 mg KOH/g, y un contenido en producto sólido entre un 30 y un 70 % en peso, referido al peso de poliol graft total.

En otra forma preferente de ejecución de los polioles graft empleados según la invención, la distribución de tamaño de partícula es bimodal, es decir, la curva de distribución de tamaño de partícula presenta dos máximos. Tales polioles graft se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante mezclado de polioles graft con distribución de tamaño de partícula monomodal, y diferente tamaño de partícula en proporción correspondiente, pero también empleándose como poliol soporte en el depósito de reacción un poliol que contiene ya polímeros constituidos por monómeros con insaturación olefínica. También en esta forma de ejecución, el tamaño de partícula se presenta en el intervalo descrito anteriormente.

Los polioles graft empleados según la invención se pueden obtener en procedimientos continuos y procedimientos discontinuos. La síntesis de polioles graft según ambos procedimientos es conocida, y se describe en una serie de ejemplos. De este modo, la síntesis de polioles graft según el procedimiento semicontinuo se describe en las siguientes patentes: EP 439755, US 4522976, EP 163188, US 5830944, EP 894812, US 4394491 A, WO 87/03886, WO 97/44368, US 5554662. Una forma especial de procedimiento semicontinuo es el procedimiento de siembra semicontinuo, en el que se emplea como semilla adicionalmente un poliol graft en el depósito de reacción, a modo de ejemplo descrito en la EP 510533, la EP 786480, así como en la EP 698628. La síntesis de polioles graft según un procedimiento continuo es igualmente conocida, y se describe, entre otras, en la WO 00/59971, la WO 99/31160, la US 5955534, la US 5496894, la US 5364906, la US 5268418, la US 6143803, la EP 0768324.

Respecto a las demás sustancias de empleo empleadas para el procedimiento según la invención se debe decir lo siguiente en particular.

Como poliisocianatos orgánicos a) entran en consideración preferentemente isocianatos aromáticos polivalentes.

En particular cítense: diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenil-polimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y poliisocianatos de polifenil-polimetileno (MDI crudo), y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de toluileno. Los di- y poliisocianatos orgánicos se pueden emplear aislados o en forma de mezclas.

Frecuentemente se emplean también los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir, productos que se obtienen mediante reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo cítense di- y/o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. En caso dado, los poliisocianatos modificados se pueden mezclar entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados, como por ejemplo diisocianato de 2,4'-, 4,4'-difenilmetano, MDI crudo, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno.

Además, también se pueden emplear productos de reacción de isocianatos polivalentes con polioles polivalentes, así como sus mezclas con otros di- y poliisocianatos.

Como poliisocianato orgánico ha dado buen resultado especialmente MDI crudo con un contenido en NCO de un 29 a un 33 % en peso, y una viscosidad a 25°C en el intervalo de 150 a 1000 mPa.s.

Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos frente a isocianato, que se pueden emplear junto con los polioles graft empleados según la invención, se emplean en especial alcoholes de poliéter y/o alcoholes de poliéster con índices de OH en el intervalo de 100 a 1200 mg KOH/g.

Los alcoholes de poliéster empleados junto con los polioles graft a emplear según la invención se obtienen casi siempre mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, a modo de ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, y preferentemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y los ácidos naftalindicarboxílicos isómeros.

Los alcoholes de poliéter empleados junto con los polioles graft aplicados según la invención tienen casi siempre una funcionalidad entre 2 y 8, en especial 3 a 8.

5 En especial se emplean polioles de poliéter que se obtienen según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de catalizadores, preferentemente hidróxidos alcalinos.

Como óxidos de alquileo se emplean casi siempre óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente óxido de 1,2-propileno puro.

Como moléculas iniciadoras se emplean en especial compuestos con al menos 3, preferentemente 4 a 8 grupos hidroxilo, o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula.

10 Como moléculas iniciadoras con al menos 3, preferentemente 4 a 8 grupos hidroxilo en la molécula, se emplean preferentemente trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, compuestos sacáricos, como por ejemplo glucosa, sorbita, manita y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos de condensación oligómeros de fenol y formaldehído, y condensados de Mannich a partir de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, así como melamina.

15 Como moléculas iniciadoras con al menos dos grupos amino primarios en la molécula se emplean preferentemente di- y/o poliaminas aromáticas, a modo de ejemplo fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano, así como di- y poliaminas alifáticas, como etilendiamina.

Los polioles de poliéter poseen una funcionalidad preferentemente de 3 a 8, e índices de hidroxilo preferentemente de 100 mg KOH/g a 1200 mg KOH/g, y en especial 240 mg KOH/g a 570 mg KOH/g.

20 Mediante el empleo de polioles difuncionales, a modo de ejemplo polietilenglicoles y/o polipropilenglicoles - con un peso molecular en el intervalo entre 500 y 1500 - en el componente de polioliol se puede adaptar la viscosidad del componente de polioliol.

25 A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato b) pertenecen también los prolongadores de cadenas y reticulantes, empleados concomitantemente en caso dado. Las espumas duras de PUR se pueden obtener sin o bajo empleo concomitante de agentes prolongadores de cadenas y/o reticulantes. Para la modificación de las propiedades mecánicas se puede mostrar ventajosa la adición de agentes de prolongación de cadenas difuncionales, agentes reticulantes trifuncionales y de funcionalidad más elevada, o en caso dado también mezclas de los mismos. Como agentes de prolongación de cadenas y/o reticulantes se emplean preferentemente alcanolaminas, y en especial dioles y/o trioles con pesos moleculares menores que 400, preferentemente 60 a 300.

30 Agentes de prolongación de cadenas, agentes reticulantes o mezclas de los mismos se emplean convenientemente en una cantidad de un 1 a un 20 % en peso, preferentemente un 2 a un 5 % en peso, referido al componente de polioliol b).

Se encuentran otros datos sobre los alcoholes de poliéter y alcoholes de poliéster empleados, así como su obtención, a modo de ejemplo, en el manual de materiales sintéticos, tomo 7 "poliuretanos", editado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser, München, 3ª edición, 1993.

35 Como catalizadores c) se emplean en especial compuestos que aceleran en gran medida la reacción de grupos isocianato con los grupos reactivos con grupos isocianato.

Tales catalizadores son aminas fuertemente básicas, como por ejemplo aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, así como alcanolaminas o compuestos organometálicos, en especial compuestos de estaño orgánicos.

40 Si en la espuma dura de poliuretano se deben incorporar también grupos isocianurato, a tal efecto se requieren catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se emplean habitualmente carboxilatos metálicos, en especial acetato potásico y sus disoluciones.

En caso necesario, los catalizadores se pueden emplear por separado o en cualquier mezcla entre sí.

45 Como agente propulsor d) se puede emplear preferentemente agua, que reacciona con grupos isocianato bajo eliminación de dióxido de carbono. En combinación con o en lugar de agua se pueden emplear también los denominados agentes propulsores físicos. En este caso se trata de compuestos inertes frente a los componentes de empleo, que son líquidos a temperatura ambiente en la mayor parte de los casos, y que se evaporan en las condiciones de reacción de uretano. El punto de ebullición de estos compuestos se sitúa preferentemente por debajo de 50°C. Entre los agentes propulsores físicos cuentan también compuestos que son gaseosos a temperatura

ambiente, y que se introducen bajo presión en los componentes de empleo, o bien se disuelven en los mismos, a modo de ejemplo dióxido de carbono, alcanos de bajo punto de ebullición y fluoralcános.

5 Los compuestos se seleccionan en la mayor parte de los casos a partir del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcános con al menos 4 átomos de carbono, dialquileteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoralcános con 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en especial tetrametilsilano.

10 Como ejemplos cítense propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiletiléter, metilbutiléter, formiato de metilo, acetona, así como fluoralcános, que se pueden degradar en la troposfera, y por lo tanto son inofensivos para la capa de ozono, como trifluormetano, difluormetano, 1,1,1,3,3-pentafluorbutano, 1,1,1,3,3-pentafluorpropano, 1,1,1,2-tetrafluoretano, difluoretano y heptafluorpropano. Preferentemente se emplean hidrocarburos sin átomos de halógeno, en especial pentanos, en caso dado en mezcla con propano y butanos. Los citados agentes propulsores físicos se pueden emplear por separado o en cualquier combinación entre sí.

15 En caso necesario, el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en presencia de agentes ignífugos, así como agentes auxiliares y/o aditivos habituales.

Como agentes ignífugos se pueden aplicar fosfatos y fosfonatos orgánicos. Preferentemente se emplean compuestos no reactivos frente a grupos isocianato. También fosfatos que contienen cloro pertenecen a los compuestos preferentes.

20 Representantes típicos de este grupo de agentes ignífugos son fosfato de trietilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tris-(cloro-propilo), así como fosfonato de dietiletano.

25 Además, también se pueden emplear agentes ignífugos que contienen bromo. Como agentes ignífugos que contienen bromo se emplean preferentemente compuestos que presentan grupos reactivos frente al grupo isocianato. Tales compuestos son ésteres de ácido tetrabromoftálico con dioles alifáticos y productos de alcoxilación de dibromobutendiol. También se pueden aplicar compuestos que se derivan de la serie de compuestos de neopentilo bromados, que contienen grupos OH.

Como agentes auxiliares y/o aditivos se emplean las sustancias conocidas en sí para este fin, a modo de ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, cargas, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, agentes protectores frente a hidrólisis, antiestáticos, agentes de acción fungistática y bacteriostática.

30 Se encuentran datos más detallados sobre los materiales de partida, agentes propulsores, catalizadores empleados para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, así como sustancias auxiliares y/o aditivos, a modo de ejemplo, en el manual de materiales sintéticos, tomo 7 "poliuretanos", editorial Carl-Hanser, München, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983, y 3ª edición, 1993.

35 Para la obtención de espumas duras de poliuretano, los poliisocianatos a) y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) se hacen reaccionar en cantidades tales, que el índice de isocianato se sitúa en un intervalo entre 100 y 220, preferentemente entre 115 y 195. Las espumas duras de poliuretano se pueden obtener de manera discontinua o continua con ayuda de dispositivos de mezclado conocidos.

En la obtención de espumas de poliisocianato se puede trabajar también con un índice más elevado, preferentemente hasta 350.

40 Habitualmente se obtienen las espumas duras de PUR según la invención según el procedimiento de dos componentes. En este procedimiento, los compuestos se mezclan con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b), con los agentes ignífugos, los catalizadores c), los agentes propulsores d), así como los demás productos auxiliares y/o aditivos para dar un denominado componente de polioli, y éste se hace reaccionar con los poliisocianatos o las mezclas de poliisocianatos, y en caso dado agentes propulsores, también denominados componente de isocianato.

45 Los componentes de partida se mezclan casi siempre a una temperatura de 15 a 35°C, preferentemente de 20 a 30°C. La mezcla de reacción se puede colar en herramientas de apoyo cerradas con máquinas de dosificación de alta o baja presión. Según esta tecnología se elaboran, por ejemplo, elementos tipo sandwich discontinuos.

Además, la mezcla de reacción se puede colar o inyectar también libremente sobre superficies, o en cavidades abiertas. Según este procedimiento se pueden aislar techos, o bien depósitos complicados, in situ.

5 También el mezclado continuo de componente de isocianato con el componente de polioliol para la obtención de elementos tipo sandwich o aislantes en instalaciones de doble banda es una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención. En esta tecnología es habitual dosificar los catalizadores y los agentes propulsores en el componente de polioliol a través de bombas de dosificación adicionales. En este caso, los componentes empleados se pueden dividir en hasta 8 componentes aislados. Las recetas de espumado, derivadas del procedimiento de dos componentes, se pueden convertir de manera sencilla en la elaboración de sistemas multicomponente.

10 Las espumas duras de poliuretano obtenidas conforme al procedimiento según la invención se distinguen, como se representa anteriormente, por propiedades de elaboración óptimas, en especial un buen endurecimiento. Sorprendentemente, las espumas duras de poliuretano obtenidas conforme al procedimiento según la invención muestran una tendencia reducida a la formación de rechupes.

Mediante el índice de hidroxilo de polioles de graft empleados, más reducido en comparación con alcoholes de poliéter de espuma dura habituales, se puede reducir la cantidad de isocianato para la obtención de espumas.

La invención se explicará más detalladamente en los siguientes ejemplos.

15 Métodos de medida

1) el endurecimiento se determinó en el ensayo de perno. A tal efecto se indentó un perno de acero con una calota esférica de 10 mm de radio, con una máquina de tracción/ensayo a presión, a 10 mm de profundidad en el hongo de espuma producido, 2, 3 y 4 minutos tras mezclado de los componentes en un vaso de poliestireno. La fuerza máxima necesaria en N es una medida del endurecimiento de la espuma. Se indica respectivamente la fuerza máxima medida después de 2, 3 y 4 minutos.

2) Se determinó la fluidez con el ensayo de tubo flexible. A tal efecto se colaron 100 g de mezcla de reacción obtenida mediante mezclado de los componentes en un tubo flexible de acero con 45 mm de diámetro, y se cerró el tubo flexible. La longitud de la vía de fluidez en el tubo flexible de material sintético en cm es una medida de la fluidez.

25 3) Se determinó la conductividad térmica según DIN 52 616-77. Para la obtención de cuerpos de ensayo se coló la mezcla de reacción de poliuretano en un molde de dimensiones 22,5 x 22,5 x 22 cm (10 % de exceso), y tras algunas horas se cortó una probeta de dimensiones 20 x 20 x 5 cm.

4) La resistencia a la presión se determinó según DIN 52 421/DIN EN ISO 604.

30 5) Valoración visual de la estructura de espuma/celularidad fina de la espuma. 1: muy finamente celular; 2: finamente celular; 3: en cierta medida groseramente celular; 4: groseramente celular. La fracción de células cerradas se determinó según ISO 4590.

35 6) Valoración visual de la tendencia a la formación de defectos de fondo, o bien rechupes de elementos tipo sandwich. 1: superficie muy lisa, ningún tipo de defectos de fondo/rechupes en el lado inferior del elemento tipo sandwich; 2: muy aisladamente ligeros defectos de fondo/rechupes en el lado inferior del elemento tipo sandwich; 3: algunos defectos de fondo/rechupes en el lado inferior del elemento tipo sandwich; 4: en toda la superficie defectos de fondo masivos en el lado inferior del elemento tipo sandwich.

7) Valoración del endurecimiento de elementos tipo sandwich en el extremo de banda:

1: modificación mínima de grosor de elementos tras 24 horas;

2: ligera modificación de grosor de elementos tras 24 horas;

40 3: clara modificación de grosor de elementos tras 24 horas.

8) El comportamiento de combustión se determinó en el ensayo de microcombustión según DIN 4102.

Obtención de polioles graft

Polioles graft, obtenidos en procedimiento semicontinuo

45 La obtención de polioles graft según el procedimiento semicontinuo se efectuó en un autoclave de 2 litros, equipado con mecanismo agitador de 2 etapas, serpentines refrigerantes internos y camisa de calefacción eléctrica. Antes del

comienzo de la reacción se cargó el reactor con una mezcla de poliol soporte y macrómero; se barrió con nitrógeno y se calentó a temperatura de síntesis de 125, o bien 130°C. En algunas síntesis se añadió adicionalmente un poliol graft (poliol 28) como semilla al depósito de reacción, además del poliol soporte y el macrómero.

5 La parte restante de mezcla de reacción, constituida por un poliol soporte, iniciador, los monómeros y el moderador de reacción, se dispuso en al menos dos depósitos de dosificación. La síntesis de polioles graft se efectuó mediante traslado de las materias primas desde los depósitos de dosificación con velocidad de dosificación constante al reactor a través de un mezclador in-line estático. El tiempo de dosificación para la mezcla de monómero-moderador ascendía a 150 o 180 minutos, mientras que la mezcla de poliol-iniciador se dosificó al reactor durante 165 o 195 minutos. Después de 10 a 30 minutos más de tiempo de reacción a temperatura de reacción se trasladó el poliol graft crudo a un matraz de vidrio a través de la válvula de descarga de fondo. A continuación se liberó el producto de monómeros no transformados y otros compuestos volátiles a una temperatura de 135°C bajo vacío (< 0,1 mbar). El producto final se estabilizó finalmente con antioxidantes.

Tabla 0: polioles graft, obtenidos en procedimiento semicontinuo

	Poliol 20	Poliol 21	Poliol 23	Poliol 24	Poliol 27	Poliol 28
Condiciones de reacción						
Temperatura (°C)	125	120	130	125	125	125
Presión inicial (bar)	0	0	0	3	3	1
Depósito de reactor						
Poliol soporte (g)	Poliol 13 214,17	Poliol 14 275,2	Poliol 13 336,70	Poliol 12 356,07	Poliol 15 356,07	Poliol 15 336,58
Macrómero (g)	Poliol 16 27,36	Poliol 16 22,8	Poliol 16 18,24	Poliol 16 23,38	Poliol 16 23,38	Poliol 16 18,14
Semilla (g)	-	-	Poliol 28 60,00	Poliol 28 122,10	Poliol 28 122,10	-
Corriente de dosificación 1						
Acilonitrilo (g)	239,98	199,98	159,98	205,02	205,02	159,98
Estireno (g)	480,02	400,02	320,02	410,10	410,10	320,02
N-dodecanotiol (g)	7,27	6,06	4,85	6,46	6,46	5,23
Tiempo de dosificación (min)	180	180	150	150	150	150

(continuación)

	Poliol 20	Poliol 21	Poliol 23	Poliol 24	Poliol 27	Poliol 28
Corriente de dosificación 2						
Poliol soporte (g)	Poliol 13 227,60	Poliol 14 292,23	Poliol 13 357,81	Poliol 12 378,4	Poliol 15 378,4	Poliol 15 357,68
Iniciador (g)	Iniciador 1 3,60	Iniciador 2 3,48	Iniciador 1 2,40	Iniciador 1 2,86	Iniciador 1 2,86	Iniciador 3 2,36
Tiempo de dosificación (min)	195	195	165	165	165	165

Poliol 22, obtenido en procedimiento continuo

- 5 Para la obtención de polioles graft según el procedimiento continuo bajo presión se empleó un reactor de agitación de 300 ml con alimentación y descarga continuas. El reactor se cargó completamente con polioliol 12 o polioliol graft de la síntesis previa antes del comienzo de la reacción, y se calentó a temperatura de síntesis de 133°C. La mezcla de reacción se puso a disposición en dos depósitos de dosificación y se bombeó en el reactor con las velocidades de dosificación indicadas.
- 10 Corriente de dosificación 1            Velocidad de dosificación: 14,54 g/min
- acilonitrilo                            449,96 g
- estireno                                    900,05 g
- isopropanol                            202,50 g
- Corriente de dosificación 2            Velocidad de dosificación: 15,46 g/min
- 15 polioliol 12                            1578,45 g
- polioliol 16                                60,75 g
- iniciador 2                                10,80 g

20 Antes de la entrada en el reactor se reunieron ambas corrientes de dosificación a través de un mezclador estático in line. En la fase inicial se desechó el producto obtenido. El estado continuo se alcanza habitualmente tras 10 vueltas, y corresponde aproximadamente a 3000 ml.

25 La mezcla de reacción se bombeó en el reactor a través de un orificio en el fondo, se mezcló en el reactor intensivamente con el material ya contenido en el mismo mediante agitación (1500 rpm), y abandonó el reactor a través de una válvula de retención regulable cargada por resorte en la cabeza del reactor. La presión en el reactor se mantuvo a 4 hasta 10 bar, ascendiendo la temperatura de reacción a 140 hasta 145°C. Tras abandonar el reactor se recogió en un matraz de vidrio el polioliol graft crudo, ahora sin presión. A continuación se liberó el producto de los monómeros no transformados y otros compuestos volátiles a una temperatura de 135°C bajo vacío (< 0,1 mbar). El producto final se estabilizó finalmente con antioxidantes.

#### Ejemplos 1 y 8 y ejemplos comparativos 1 a 4

##### Ejemplo comparativo 1 (espuma dura para empleo en aparatos de refrigeración; espumado manual)

- 30 A partir de 54,4 partes en peso de un alcohol de poliéter a base de sorbita y óxido de propileno, con un índice de hidroxilo de 490 m KOH/g (polioliol 1), 25,0 partes en peso de un alcohol de poliéter a base de sacarosa, glicerina y

5 óxido de propileno, índice de hidroxilo: 490 mg KOH/g (poliol 2), 0,8 partes en peso de glicerol, 1,7 partes en peso de estabilizador de silicona L 6900 de la firma Crompton, 1,3 partes en peso de agua, 0,7 partes en peso de N,N-dimetilciclohexilamina, 1,1 partes en peso de Lupragen® N301, BASF Aktiengesellschaft, y 0,6 partes en peso de Lupragen® N600, BASF Aktiengesellschaft, y 14 partes en peso de ciclopentano, se obtuvo un componente de poliol mediante mezclado.

Se mezclaron 100 partes en peso de componente de poliol con 150 partes en peso de una mezcla de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenileno-polimetileno con un contenido en NCO de un 31,5 % en peso, y una viscosidad de 200 mPas (25°C). Esto corresponde a un índice característico de 132. La mezcla se mezcló con un agitador Vollrath con un índice de revoluciones máximo de 1500 min<sup>-1</sup>, y después se dejó endurecer al aire.

10 La espuma obtenida tenía una densidad aparente de 30 g/l, una conductividad térmica de 20,5 mW/mK, y un endurecimiento, determinado a partir del valor medio de medidas para la dureza de indentación tras 2, 3 y 4 minutos, de 135 N. La fracción de células abiertas era un 10 %.

### Ejemplo 1

(Espuma dura para empleo en aparatos de refrigeración)

15 Se procedió como en el ejemplo comparativo 1, pero se redujo el poliol 2 en 25 partes en peso, y en su lugar se emplearon 25 partes en peso de un poliol graft con un índice de hidroxilo de 60,2 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 60 % en peso, y una viscosidad a 25°C de 30000 mPa.s, obtenido mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de trimetilolpropano y óxido de propileno con un índice de hidroxilo de 160 mg KOH/g (poliol 20).

20 Se mezclaron 100 partes en peso de componente de poliol con 113 partes en peso de una mezcla de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenileno-polimetileno con un índice de NCO de un 31,5 % en peso, y una viscosidad de 200 mPas (25°C). Esto corresponde a un índice característico de 132. La mezcla se mezcló con un agitador Vollrath con un índice de revoluciones máximo de 1500 min<sup>-1</sup>, y después se dejó endurecer al aire.

25 La espuma obtenida tenía una densidad aparente de 30 g/l, una conductividad térmica de 19,5 mW/mK, y un endurecimiento, determinado a partir del valor medio de medidas para la dureza de indentación tras 2, 3 y 4 minutos, de 177 N. La fracción de células abiertas era un 10 %.

Los ejemplos 2 y 6 y el ejemplo comparativo 2 se llevaron a cabo según el mismo procedimiento. Las materias primas empleadas, así como las propiedades de espuma determinadas, se representan en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 2

30 (Espuma dura para empleo en aparatos de refrigeración; espumado mecánico)

35 A partir de 20 partes en peso de poliol 1, 35,6 partes en peso de un alcohol de poliéter a base de sacarosa, pentaeritrita, dietilenglicol y óxido de propileno con un índice de hidroxilo de 400 mg KOH/g (poliol 3), 30 partes en peso de un alcohol de poliéter constituido por toluilendiamina vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno con un índice de hidroxilo de 400 mg KOH/g (poliol 4), 7 partes en peso de aceite de ricino, 3 partes en peso de estabilizador de silicona Tegostab B 8467 de la firma Degussa, 2,3 partes en peso de agua, 0,7 partes en peso de dimetilciclohexilamina, 0,7 partes en peso de Lupragen® N301, BASF Aktiengesellschaft, 0,7 partes en peso de Dabco® T de la firma Air Products y 14 partes en peso de ciclopentano, se obtuvo un componente de poliol mediante mezclado.

40 Se mezclaron 100 partes en peso de componente de poliol con 134 partes en peso de una mezcla de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenileno-polimetileno con un contenido en NCO de un 31,5 % en peso y una viscosidad de 200 mPas (25°C) en una máquina de espumado de alta presión de tipo Puomat HD 30 (Elastogran GmbH). Esto corresponde a un índice característico de 122. La mezcla de reacción se inyectó en un útil de moldeo de dimensiones 200 cm x 20 cm x 5 cm (lanza Bosch), o bien 40 cm x 70 cm x 9 cm, y se dejó espumar en el mismo.

Las propiedades de la espuma se reúnen en la tabla 2.

45 **Ejemplo 4**

(Espuma dura para empleo en aparatos de refrigeración)

5 Se procedió como en el ejemplo comparativo 2, pero se redujo el polioli 3 en 25 partes en peso, y en su lugar se emplearon 25 partes en peso de un polioli graft con un índice de hidroxilo de 20 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 45 % en peso y una viscosidad a 25°C de 8000 mPa.s, obtenido mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un polioli soporte a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con un índice de hidroxilo de 35 mg KOH/g (polioli 22).

10 Se mezclaron 100 partes en peso de componente de polioli con 114 partes en peso de una mezcla de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenileno-polimetileno con un contenido en NCO de un 31,5 % en peso, y una viscosidad de 200 mPas (25°C). Esto corresponde a un índice característico de 125. La mezcla de reacción se inyectó en un útil de moldeo de dimensiones 200 cm x 20 cm x 5 cm, o bien 40 cm x 70 cm x 9 cm, y se dejó espumar en el mismo.

Los ejemplos 7 y 8, así como los ejemplos comparativos 3 y 4, se llevaron a cabo según el mismo procedimiento. Las materias primas empleadas, así como las propiedades de espuma determinadas, se representan en la tabla 2.

Tabla 1 - obtención de espumas (espumado manual)

	Ej. comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ej. comparativo 2	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Polioli 1	54,4	54,4	54,4	54,4	20	20	20	20
Polioli 2	25		15					
Polioli 3					35,6	10,6	25,6	10,6
Polioli 4					30	30	30	30
Glicerol	0,8	0,8	0,8	0,8				
Polioli 20		25	10					
Polioli 21				25				25
Polioli 22						25	10	
Aceite de ricino					7	7	7	7
Estabilizador 1	1,7	1,7	1,7	1,7				
Estabilizador 2					3	3	3	3
Agua	1,3	1,3	1,3	1,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Catalizador 1	0,7	0,7	0,7	9,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Catalizador 2	1,1	1,1	1,1	1,1	0,7	0,7	0,7	0,7
Catalizador 3	0,6	0,6	0,6	0,6				
Catalizador 4					0,7	0,7	0,7	0,7
Ciclopentano	14	14	14	14	14	14	14	14

(continuación)

	Ej. comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ej. comparativo 2	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Proporción de mezcla 100:	150	113	144	125	134	114	127	117
Índice característico	132	132	132	132	125	125	125	125
Tiempo de iniciación [s]	8	7	8	7	8	9	9	8
Tiempo de fraguado [s]	50	49	52	48	53	58	57	56
Densidad aparente [g/l]	30	30	29	30	28	28	27	28
Proporción de células abiertas [%]	10	9	10	11	9	8	10	11
Ensayo de perno [N/mm <sup>2</sup> ]	135	177	152	172	64	101	85	99
Conductividad térmica [mW/mK]	20,5	19,2	19,9	19,4	19,1	20,3	19,8	20,1

Tabla 2 - obtención de espumas (espumado mecánico)

	Ej. comparativo 2	Ejemplo 4	Ej. comparativo 3	Ejemplo 7	Ej. comparativo 4	Ejemplo 8
Poliol 1	20	20	20	20	20	20
Poliol 3	35,6	10,6	35,6	10,6	35,6	10,6
Poliol 4	30	30	30	30	30	30
Poliol 22		25		25		25
Aceite de ricino	7	7	7	7	7	7
Estabilizador 2	3	3	3	3	3	3
Agua	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Catalizador 1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

## ES 2 381 663 T3

(continuación)

	Ej. comparativo 2	Ejemplo 4	Ej. comparativo 3	Ejemplo 7	Ej. comparativo 4	Ejemplo 8
Catalizador 2	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Catalizador 4	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Ciclopentano	14	14	9,8	9,8	12,7	12,7
Isopentano			4,2	4,2		
Isobutano					1,3	1,3
Proporción de mezcla 100:	134	114	134	114	134	114
Índice característico	132	132	132	132	132	132
Tiempo de fraguado [s]	44	41	47	45	47	44
Densidad aparente de espumado libre [g/l]	22,0	22,5	20,8	20,7	20,2	20,6
Densidad de llenado mínima [g/l]	31,8	31,2	29,5	28,3	28,8	28,3
Factor de fluidez (densidad de llenado mínima/densidad aparente libre)	1,45	1,39	1,41	1,37	1,42	1,39
Proporción de células abiertas [%]	6	7	5	8	6	6
Conductividad térmica [mW/mK]	19,3	19,2	19,4	19,2	19,2	19,1
Resistencia a la presión (RD 35) [N/mm <sup>2</sup> ]	0,135	0,12	0,13	0,12	0,135	0,12
NACHTRIEB tras 24 h, 10 % Overpack [mm]	91,3	90,5	91,1	90,6	91,1	90,4

### **Ejemplo 10 a 27 y ejemplos comparativos 5 a 7 (obtención de elementos tipo sandwich)**

- 5 A partir de las sustancias de empleo indicadas en las tablas 3, 4 y 5 se obtuvo un componente de polioliol, y se hizo reaccionar en la proporción de mezcla indicada, en una instalación de doble banda, con una mezcla de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenileno-polimetileno con un contenido en NCO de un 31,0 % en peso, y una viscosidad de 520 mPas (25°C) para la obtención de un elemento tipo sandwich con un grosor de 80 mm, o bien 120 mm. Las materias primas empleadas, así como las propiedades de los elementos tipo sandwich se indican en las tablas 3 a 5.
- 10

ES 2 381 663 T3

Tabla 3

	Ej. comparativo 5	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Poliol 2	20	20	20	20	20	20	20	20
Poliol 5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Poliol 6	16	16	16	16	16	16	16	16
Poliol 7	20	20	20	20	20	20	20	20
Poliol 8	10	10	10	10	10	10	10	10
Glicerina	2	2	2	2	2	2	2	2
dipropilenglicol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Poliol 21		5						
Poliol 23			10	5				
Poliol 24					5			
Poliol 25						5	4,5	
Poliol 26								5
Agente ignifugo 1	12	12	12	12	12	12	12	12
Estabilizador 3	1	1	1	1	1	1	1	1
Catalizador 1	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
Agua	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53
n-pentano	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Proporción de mezcla 100:	119	119	119	119	119	119	119	119
Tiempo de iniciación [s]	15	15	14	15	16	15	15	16
Tiempo de fraguado [s]	45	45	44	45	46	44	45	47
Densidad aparente [g/l]	42	41	42	43	42	44	42	43
Grosor de elemento [mm]	80	80	80	80	80	80	80	80

(continuación)

	Ej. comparativo 5	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Ensayo de perno [N]	168	206	225	211	222	230	215	221
Proporción de células abiertas [%]	8	10	10	8	11	10	9	9
Comportamiento de combustión (DIN 4102)	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3	B3
Endurecimiento en el extremo de banda	3	2	1	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
Frecuencia de rechupes	3	2-3	1-2	2	1-2	1-2	2	2
Estructura de espuma	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabla 4

	Ej. comparativo 6	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Poliol 2	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15
Poliol 9	5	5	5	5	5	5	5
Glicerina	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Dipropilenglicol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Poliol 20		5					
Poliol 23			5				
Poliol 24				5			
Poliol 25					5		
Poliol 27						10	5
Agente ignífugo 1	20	20	20	20	20	20	20
Agente ignífugo 2	5	5	5	5	5	5	5

ES 2 381 663 T3

(continuación)

	Ej. comparativo 6	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Agente ignífugo 3	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Estabilizador 4	1,3	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Estabilizador 5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Catalizador 5	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Agua	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55
n-pentano	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Proporción de mezcla 100:	126	126	126	126	126	126	126
Tiempo de iniciación [s]	17	16	17	18	18	17	17
Tiempo de fraguado [s]	45	44	45	46	46	44	45
Densidad aparente [g/l]	40	41	40	40	39	40	40
Grosor de elemento [mm]	120	120	120	120	120	120	120
Proporción de células abiertas [%]	8	9	11	10	10	9	11
Ensayo de perno [N]	120	185	194	201	203	231	206
Comportamiento de combustión (DIN 4102)	B2	B2	B2	B2	B2	B2	B2
Endurecimiento en el extremo de banda	3	2	1-2	1-2	1-2	1	1-2
Frecuencia de rechupes	3	2	1-2	1-2	2	1-2	1-2
Estructura de espuma	2	2	2	2	22	2	2

ES 2 381 663 T3

Tabla 5

	Ej. comparativo 7	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Poliol 11	31,14	31,14	31,14	31,14	31,14	
Poliol 12	38,47	38,47	38,47	38,47	38,47	
Poliol 24		2				
Poliol 25			5	4,5		
Poliol 26					5	
Poliol 27						5
Dipropilenglicol	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25	20,25
Etilenglicol	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Estabilizador 6	3,12	3,12	3,12	3,62	3,12	3,12
Catalizador 2	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
Catalizador 6	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93	2,93
Agua	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47	0,47
ciclopentano	17	17	17	17	17	17
Proporción de mezcla 100:	300	300	300	300	300	300
Tiempo de iniciación	18	17	18	16	19	18
Tiempo de fraguado	29	30	29	29	31	30
Densidad aparente	69	70	69	69	69	70
Grosor de elemento [mm]	80	80	80	80	80	80
Proporción de células abiertas [%]	7	8	6	7	5	7
Comportamiento de combustión (DIN 4102)	B3	B3	B3	B3	B3	B3
Endurecimiento en el extremo de banda	3	2-3	1-2	1-2	1-2	1

## ES 2 381 663 T3

(continuación)

	Ej. comparativo 7	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Frecuencia de rechupes	3	2-3	1-2	1	1	1-2
Estructura de espuma	2	2	2	2	2	2

### Materias primas empleadas:

- 5 Poliol 1: alcohol de poliéter a base de sorbita, óxido de propileno, índice de hidroxilo: 500 mg KOH/g
- Poliol 2: alcohol de poliéter a base de sacarosa, glicerina y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 490 mg KOH/g
- Poliol 3: alcohol de poliéter a base de sacarosa, pentaeritrita, dietilenglicol y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 400 mg KOH/g
- 10 Poliol 4: alcohol de poliéter de tolulendiamina vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 400 mg KOH/g
- Poliol 5: alcohol de poliéter a base de sacarosa, dietilenglicol y propilenglicol, índice de hidroxilo: 440 mg KOH/g
- 15 Poliol 6: alcohol de poliéter a base de propilenglicol y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 105 mg KOH/g
- Poliol 7: alcohol de poliéter a base de sorbitol y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 340 mg KOH/g
- Poliol 8: alcohol de poliéster a base de ácido graso dímero técnico, glicerol, índice de hidroxilo: 400 mg KOH/g
- 20 Poliol 9: alcohol de poliéter a base de etilendiamina y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 770 mg KOH/g
- Poliol 10: alcohol de poliéter a base de propilenglicol y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 250 mg KOH/g
- Poliol 11: alcohol de poliéster obtenido a partir de ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido oleico y 1,1,1-trimetilolpropano, índice de hidroxilo 385 mg KOH/g
- 25 Poliol 12: alcohol de poliéter a base de glicerina, óxido de etileno y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 35 mg KOH/g
- Poliol 13: alcohol de poliéter a base de trimetilolpropano y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g
- 30 Poliol 14: alcohol de poliéter a base de tolulendiamina, óxido de etileno y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g
- Poliol 15: alcohol de poliéter a base de glicerina, etilenglicol, óxido de etileno y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 48 mg KOH/g
- 35 Poliol 16: éster de monofumarato con un índice de hidroxilo de 18,8 mg KOH/g y una viscosidad de 7400 mPas, obtenido mediante reacción de anhídrido de ácido maleico con un poliol a base de trimetilolpropano, óxido de propileno y óxido de etileno con un índice de hidroxilo de 26,6 mg KOH/g

## ES 2 381 663 T3

	Poliol 20:	poliol graft con un índice de hidroxilo de 60,2 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 60 % en peso, y una viscosidad a 25°C de 30000 mPa.s, obtenido mediante polimerización in situ de acrilonitrilo en estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de trimetilolpropano y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g
5	Poliol 21:	poliol graft con un índice de hidroxilo de 77 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 52 % en peso y una viscosidad a 25°C de 42000 mPa.s, obtenida mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de tolulendiamina vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g
10	Poliol 22:	poliol graft con un índice de hidroxilo de 20 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 45 % en peso y una viscosidad a 25°C de 9000 mPa.s, obtenida mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno con un índice de hidroxilo de 35 mg KOH/g
15	Poliol 23:	poliol graft con un índice de hidroxilo de 91 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 41 % en peso y una viscosidad a 25°C de 3000 mPa.s, obtenida mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de trimetilolpropano y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g
20	Poliol 24:	poliol graft con un índice de hidroxilo de 20 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 45 % en peso y una viscosidad a 25°C de 9000 mPa.s, obtenida mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de trimetilolpropano y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 35 mg KOH/g
	Poliol 25:	mezcla de 2 partes en peso de poliol 22 y 3 partes en peso de poliol 10
	Poliol 26:	mezcla de 2 partes en peso de poliol 22 y 3 partes en peso de poliol 6
25	Poliol 27:	poliol graft con un índice de hidroxilo de 26 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 45 % en peso y una viscosidad a 25°C de 6000 mPa.s, obtenida mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de glicerina, etilenglicol, propilenglicol y óxido de etileno, índice de hidroxilo: 48 mg KOH/g
30	Poliol 28:	poliol graft con un índice de hidroxilo de 28,4 mg KOH/g, un contenido en producto sólido de un 41 % en peso y una viscosidad a 25°C de 4500 mPa.s, obtenida mediante polimerización in situ de acrilonitrilo y estireno en una proporción másica de 1 : 2 en un poliol soporte a base de glicerina y monoetilenglicol, óxido de etileno y óxido de propileno, índice de hidroxilo: 48 mg KOH/g
	Agente ignífugo 1:	fosfato de tricloropropilo
	Agente ignífugo 2:	fosfonato de dietileno
35	Agente ignífugo 3:	Ixol® B251, Solvay AG
	Estabilizador 1:	L6900, Crompton Corp.
	Estabilizador 2:	Tegostab® B8467, Degussa AG
	Estabilizador 3:	OS340, Bayer AG
	Estabilizador 4:	Tegostab® B8466, Degussa AG
40	Estabilizador 5:	Dabco® DC5103, Air Products
	Estabilizador 6:	mezcla 1:1 de Tegostab® B8461 y Tegostab® B8409, Degussa AG
	Catalizador 1:	N,N-dimetilciclohexilamina
	Catalizador 2:	Lupragen® N301, BASF Aktiengesellschaft

## ES 2 381 663 T3

	Catalizador 3:	Lupragen® N600, BASF Aktiengesellschaft
	Catalizador 4:	Dabco® T, Air Products
	Catalizador 5:	KX315, Elastogran GmbH
	Catalizador 6:	disolución al 47 % de acetato potásico en etilenglicol
5	Iniciador 1:	Trigonox® 121, Akzo Nobel Chemicals GmbH
	Iniciador 2:	Vazo® 67, Du Pont de Nemours GmbH
	Iniciador 3:	Wako® V 601, Wako Chemicals GmbH

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la obtención de espumas duras de poliuretano mediante reacción de
- a) MDI crudo con un contenido en NCO de un 29 a un 33 % en peso, y una viscosidad a 25°C en el intervalo de 150 a 1000 mPa.s, con
- 5 b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
- c) catalizadores,
- d) agentes propulsores,
- caracterizado porque los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato contienen al menos un poliol graft, obtenible mediante polimerización in situ de monómeros con insaturación etilénica en alcoholes de poliéter.
- 10
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft se emplean en una cantidad de hasta un 100 % en peso, referido al componente b.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft se emplean en una cantidad de un 0,5 a un 70 % en peso, referido respectivamente al componente b.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft, en la obtención de espumas duras de poliuretano, se emplean para la aplicación en aparatos de refrigeración en una cantidad de un 3 a un 70 % en peso, referido al componente b.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft, en la obtención de espumas duras de poliuretano, se emplean para el empleo en elementos tipo sandwich en una cantidad de un 0,5 a un 35 %, referido al componente b).
- 20
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft presentan un índice de hidroxilo en el intervalo entre 20 y 120 mg KOH/g.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la distribución de partículas de poliol graft presenta un máximo entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$ .
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft presentan una distribución de tamaños de partícula bimodal con dos máximos de polímeros separados claramente.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft se obtienen mediante polimerización in situ de monómeros con insaturación etilénica en alcoholes de poliéter con una funcionalidad de 2 a 8, y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 y 800 mg KOH/g, que son obtenibles mediante adición de óxidos de etileno en sustancias iniciadoras con H funcionales, siendo seleccionadas las sustancias iniciadoras a partir del grupo que contiene alcoholes polifuncionales, alcoholes sacáricos, aminas alifáticas y aminas aromáticas.
- 30
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft son obtenibles mediante polimerización in situ de monómeros con insaturación etilénica en alcoholes de poliéter, que son obtenibles mediante adición catalizada en medio básico de óxidos de alquileo a tolulendiamina.
- 35 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles graft son obtenibles mediante polimerización in situ de monómeros con insaturación etilénica en alcoholes de poliéter, que se obtienen mediante adición básica, o catalizada mediante complejos de cianuro multimetálico, de óxidos de alquileo a trimetilolpropano.
- 12.- Espumas duras de poliuretano, obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 10.