

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 313**

51 Int. Cl.:

C08G 101/00 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010 E 10757196 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2483323**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de espumas duras de poliuretano**

30 Prioridad:

29.09.2009 EP 09171618

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

18.02.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GIESKER, CHRISTIANE;
KLASSEN, JOHANN;
SEIFERT, HOLGER y
SCHÜTTE, MARKUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 443 313 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de espumas duras de poliuretano

El objeto de la invención es un procedimiento para la preparación 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 se conocen desde hace tiempo y se usan predominantemente para el aislamiento de calor y frío, por ejemplo en aparatos refrigeradores, en acumuladores de agua caliente, en tubos de calor para calefacción o en la construcción, por ejemplo en elementos tipo sándwich. Una visión general resumida sobre la preparación y aplicación de espumas duras de poliuretano se encuentra por ejemplo en el Kunststoff-Handbuch, volumen 7, Polyurethane, 1ª edición 1966, publicada por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, 2ª edición 1983, publicada por Dr. Günter Oertel, y 3ª edición 1993, publicada por Dr. Günter Oertel, Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena.

10 Su preparación se realiza en la mayoría de los casos mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de catalizadores, agentes de expansión así como coadyuvantes y/o aditivos.

15 Son requerimientos esenciales de las espumas duras de poliuretano una baja conductividad térmica, una buena capacidad de flujo, una adherencia suficiente de la espuma a las capas de cubierta y buenas propiedades mecánicas.

En particular con espumas duras de poliuretano que se preparan usando agua como agente de expansión es insuficiente con frecuencia la adherencia de las espumas.

20 El documento US 5798533 describe el uso de catalizadores especiales para la mejora de la adhesión de espumas duras expandidas con agua meramente, para la mejora de la adhesión a poliestireno o ABS para su uso en aparatos refrigeradores. Esto puede influir negativamente, sin embargo, en la capacidad de flujo y propiedades mecánicas de las espumas.

25 El documento WO 2004009667 describe el uso de polioles de injerto en sistemas de espuma dura expandidos con agua meramente para la reducción de la fragilidad de la espuma así como la mejora de la adhesión a otros sustratos. Los polioles de injerto son, sin embargo, caros y con frecuencia incompatibles con otros componentes de los sistemas de poliuretano.

El documento EP 1806374 describe espumas duras de poliuretano para aparatos refrigeradores con adhesión mejorada mediante el uso de monoaminas alcoxladas tales como por ejemplo anilina. Estos compuestos pueden influir negativamente, sin embargo, en las propiedades de procesamiento de las espumas.

30 El documento EP 672697 describe un procedimiento para la preparación de espumas duras esencialmente de célula cerrada que presentan grupos uretano, urea y biuret con adhesión excelente a superficies sólidas y su uso como aislantes y/o para el refuerzo de piezas de construcción mecánicas, conteniendo el componente reactivo frente a isocianato productos de reacción de aceite de ricino, aminas y/o compuestos de hidroxilo cuyo índice de OH asciende a de 200 a 500 mg de KOH/g, y no se usan FCHC como agentes de expansión.

35 Se encontró ahora sorprendentemente que espumas duras de poliuretano que se preparan total o predominantemente usando agua como agente de expansión, presentan una adhesión mejorada cuando el sistema de espuma contiene aceite de ricino y un compuesto seleccionado del grupo que contiene carbonatos de alquileo, amidas de ácido carbónico y pirrolidonas.

40 El documento US 2008051481 describe entre otras cosas el uso de carbonato de propileno o aceite de ricino como agentes adhesivos, en particular con el uso de moldes fríos, para sistemas de espuma dura especiales con buenas propiedades ignífugas. Se menciona el uso ventajoso de polioles halogenados en combinación con otro agente ignífugo. Las espumas duras están pensadas para su uso en el sector de la construcción. Las espumas duras que se usan en el sector de refrigeradores no contienen habitualmente polioles halogenados y tampoco agentes ignífugos, dado que esto (al menos actualmente todavía no) se considera como requerimiento técnico importante.

45 El documento US 2008051481 describe espumas duras de poliuretano ignífugas que se prepararon usando polioles halogenados, en particular bromados. Como agente de expansión se usan preferentemente agentes de expansión físicos, eventualmente usando conjuntamente agua como co-agente de expansión. Para mejorar la adhesión de estos productos, se describe el uso de agentes adhesivos. Además de una serie de otras sustancias, se propone también el uso de carbonato de propileno o aceite de ricino.

50 Los agentes ignífugos halogenados descritos en el documento US 2008051481 no se usan habitualmente en espumas que se usan en aparatos refrigeradores.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación 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) agentes de expansión,

5 caracterizado porque el componente b) contiene aceite de ricino bi) y porque la reacción se realiza en presencia de un compuesto d) seleccionado del grupo que contiene carbonatos de alquileno, amidas de ácido carbónico y pirrolidonas.

El carbonato de alquileno es preferentemente carbonato de etileno y/o carbonato de propileno, de manera especialmente preferente carbonato de propileno.

10 Como amidas de ácido carbónico se usan preferentemente urea y/o alquilurea. Las alquilureas son en particular tetrametilurea y diisobutilurea.

La pirrolidona es en particular 1-metil-2-pirrolidona.

El componente d) se usa preferentemente en una cantidad del 1,5-15 % en peso, con respecto al peso del componente b).

15 A este respecto pueden usarse los componentes mencionados individualmente o en mezclas discretionales entre sí. Preferentemente se usa carbonato de propileno.

El componente d) se añade preferentemente en la preparación de las espumas duras preferentemente a los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

El aceite de ricino bi) se usa preferentemente en una cantidad del 1-20 % en peso, con respecto al peso del componente b).

20 Como agente de expansión c) se usa, tal como se ha descrito anteriormente, agua. A este respecto puede usarse el agua como único agente de expansión. Es también posible usar el agua en mezcla con otros agentes de expansión, en particular agentes de expansión físicos. A este respecto debería usarse el agua al menos en una cantidad tal que corresponda a una acción de expansión del 50 %.

25 Esto puede determinarse con ayuda de las cantidades molares de gas. Los volúmenes de expansión de los agentes de expansión individuales se calculan y se adicionan:

$$n[\text{mol}] = m[\text{g}] / M[\text{g/mol}]$$

n= cantidad molar
m= masa
M= peso molecular

30
$$\text{Vol}_{\text{GAS}} \text{ por } 100 \text{ g de componente poliol [I]} = n[\text{mol}] * 22,414 \text{ [l/mol]}$$

$$\text{Vol}_{\text{GAS}} \text{ por } 100 \text{ g de PUR [I]} = (\text{Vol}_{\text{GAS}} \text{ por } 100 \text{ g de componente poliol [I]} / \text{Proporción de mezcla (proporción de poliol + proporción de iso)}) * 100.$$

Con respecto a los compuestos de partida usados además de los polieteralcoholes descritos para el procedimiento de acuerdo con la invención puede decirse en particular lo siguiente:

35 Como poliisocianatos orgánicos a) se tienen en consideración todos los di- y poliisocianatos orgánicos conocidos, preferentemente isocianatos aromáticos polivalentes.

40 En particular se mencionan a modo de ejemplo 2,4 y 2,6-toluidiisocianato (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianatos, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenil-polimetilen-poliisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y toluidiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas.

Con frecuencia se usan también los denominados isocianatos polifuncionales modificados, es decir productos que se obtienen mediante reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo se mencionan di- y/o poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse eventualmente entre sí o con poliisocianatos orgánicos no

modificados tales como por ejemplo 2,4'-, 4,4'-difenilmetanodiiisocianato, MDI bruto, 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato.

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

5 Especialmente ha dado buen resultado como poliisocianato orgánico MDI bruto, en particular con un contenido en NCO del 29 % al 33 % en peso y una viscosidad a 25 °C en el intervalo de 150 a 1000 mPas.

Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b) que se usan además del componente bi) se tienen en cuenta aquéllos que contienen al menos dos grupos reactivos, preferentemente grupos OH, en particular polieteralcoholes y/o poliesteralcoholes con índices de OH en el intervalo de 25 a 800 mg de KOH/g.

10 Los poliesteralcoholes usados se preparan en la mayoría de los casos mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por 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 naftalenodicarboxílicos isoméricos.

Los poliesteralcoholes usados tienen en la mayoría de los casos una funcionalidad de 1,5 - 4.

En particular se usan polieteralcoholes que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en sustancias iniciadoras H-funcionales en presencia de catalizadores, preferentemente hidróxidos alcalinos o catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores DMC).

20 Como óxidos de alquileo se usan en la mayoría de los casos óxido de etileno u óxido de propileno, sin embargo también tetrahidrofurano, distintos óxidos de butileno, óxido de estireno, preferentemente óxido de 1,2-propileno puro. Los óxidos de alquileo pueden usarse de manera individual, sucesivamente de manera alterna o como mezclas.

25 Como sustancias iniciadoras se usan en particular compuestos con al menos 2, preferentemente de 2 a 8 grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula.

30 Como sustancias iniciadoras con al menos 2, preferentemente de 2 a 8 grupos hidroxilo en la molécula se usan preferentemente trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, compuestos de azúcar tales como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polifuncionales, resoles, tales como por ejemplo productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina.

Como sustancias iniciadoras con al menos dos grupos amino primarios en la molécula se usan preferentemente di- y/o poliaminas aromáticas, por ejemplo fenilendiaminas, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano así como di- y poliaminas alifáticas, tales como etilendiamina.

35 Los polieteralcoholes tienen una funcionalidad de preferentemente 2 a 8 e índices de hidroxilo de preferentemente 25 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g y en particular de 150 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, el componente b) contiene al menos un polieteralcohol bii) que presenta un índice de hidroxilo en el intervalo entre 350 y 600 y una funcionalidad en el intervalo entre 3,5 y 5,5.

40 El polieteralcohol bii) se prepara preferentemente mediante adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno, preferentemente óxido de propileno, en sustancias iniciadoras H-funcionales. Como sustancias iniciadoras se usan preferentemente los azúcares expuestos anteriormente, en particular sacarosa o sorbitol. Habitualmente se usan los azúcares en presencia de los denominados co-iniciadores, en la mayoría de los casos alcoholes 2- o 3-funcionales líquidos a temperatura ambiente, tales como glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol o agua con los óxidos de alquileo. Como catalizadores se usan habitualmente compuestos básicos, preferentemente hidróxido de potasio o aminas.

El polieteralcohol bii) se usa preferentemente en una cantidad del 35-55 % en peso, con respecto al peso del componente b). En esta intervalo se consigue una adhesión especialmente buena, además puede reducirse a este respecto la fragilidad de la espuma.

50 En otra forma de realización preferente, el componente b) contiene al menos un polieteralcohol biii). A este respecto se trata de un polieteralcohol 2- a 3-funcional con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 150 y 450 mg de KOH/g. Como sustancias iniciadoras se usan preferentemente glicerina y/o trimetilolpropano y como óxido de alquileo óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno. El componente biii) se usa preferentemente en una cantidad del 18-35 % en peso, con respecto al peso del componente b). En una variante preferente, el polieteralcohol biii) es un polieteralcohol 3-funcional con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 150

y 420 mg de KOH/g.

En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se usan como componente biii) al menos un polieteralcohol biiia) y al menos un polieteralcohol biiib).

5 En caso del polieteralcohol biiia) se trata de un polieteralcohol trifuncional, iniciado preferentemente con trimetilolpropano con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 150 y 200 mg de KOH/g.

En caso del polieteralcohol biiib) se trata de un polieteralcohol trifuncional, iniciado preferentemente con glicerina con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 350 y 420 mg de KOH/g.

Mediante el uso de los polieteralcoholes biii) puede mejorarse la estabilidad de fase del componente polioli.

10 A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato pertenecen también los alargadores de cadena y reticuladores eventualmente usados conjuntamente. Para la modificación de las propiedades mecánicas puede resultar ventajosa la adición de agentes de alargamiento de cadena difuncionales, agentes de reticulación trifuncionales y con funcionalidad superior o eventualmente también mezclas de los mismos. Como agentes de alargamiento de cadena y/o de reticulación se usan preferentemente alcanolaminas y en particular dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferentemente de 60 a 300.

15 Los agentes de alargamiento de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos se usan convenientemente en una cantidad del 1 % al 20 % en peso, preferentemente del 2 % al 5 % en peso, con respecto al componente polioli.

20 La preparación de las espumas duras se realiza habitualmente en presencia de agentes de expansión, catalizadores, agentes ignífugos y estabilizadores celulares así como, en caso necesario otros coadyuvantes y/o aditivos.

25 Como agente de expansión se usa, tal como se ha descrito anteriormente, exclusivamente o predominantemente agua, que reacciona con grupos isocianato con disociación de dióxido de carbono o dióxido de carbono y monóxido de carbono. En combinación con agua pueden usarse también los denominados agentes de expansión físicos. A este respecto se trata de compuestos inertes frente a componentes de uso, que son en la mayoría de los casos líquidos a temperatura ambiente y se evaporan en las condiciones de la reacción de uretano. Preferentemente el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de 50 °C. A los agentes de expansión físicos pertenecen también compuestos que son gaseosos a temperatura ambiente y bajo presión se introducen en los componentes de uso o se disuelven en ellos, por ejemplo dióxido de carbono, alcanos de bajo punto de ebullición y fluoroalcanos.

30 Los agentes de expansión se seleccionan en la mayoría de los casos del grupo que contiene ácido fórmico, alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, diaquiléteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena alquímica, en particular tetrametilsilano.

35 A modo de ejemplo se mencionan propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiléter, metilbutiléter, éster metílico del ácido fórmico, acetona, así como fluoroalcanos que pueden degradarse en la troposfera y por tanto son inocuos para la capa de ozono, tales como trifluorometano, difluorometano, 1,3,3,3-pentafluoropropeno, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, difluoroetano y heptafluoropropano. Los agentes de expansión físicos mencionados pueden usarse solos o en combinaciones discrecionales entre sí.

40 Como catalizadores se usan en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los grupos isocianato con los grupos reactivos con grupos isocianato. Tales catalizadores son por ejemplo aminas básicas, tales como aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, alcanolaminas, ácidos de Lewis o compuestos organometálicos, en particular aquéllos a base de estaño. También pueden usarse sistemas de catalizador que están compuestos de una mezcla de distintos catalizadores.

45 En caso de que deban incorporarse grupos isocianurato en la espuma dura, se requieren catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se usan habitualmente carboxilatos metálicos, en particular acetato de potasio y sus disoluciones. Los catalizadores pueden usarse, dependiendo de la necesidad, solos o en mezclas discrecionales entre sí.

50 Como coadyuvantes y/o aditivos se usan las sustancias en sí conocidas para este fin, por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, cargas, pigmentos, colorantes, antioxidantes, agentes protectores frente a la hidrólisis, antiestáticos, agentes de acción fungicida y bacteriostática.

Datos más detallados sobre las sustancias de partida, agentes de expansión, catalizadores así como coadyuvantes y/o aditivos usados para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran por ejemplo en el Kunststoffhandbuch, volumen 7, "Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag Múnich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y

3ª edición 1993.

Tal como se ha expuesto ya, no se usan con el procedimiento de acuerdo con la invención agentes ignífugos que contienen halógeno.

5 Para la preparación de las espumas duras a base de isocianato se llevan a reacción los poliisocianatos y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en cantidades tales que el índice de isocianato se encuentre en el caso de las espumas de poliuretano en un intervalo entre 100 y 220, preferentemente entre 115 y 180.

10 Para la preparación de las espumas duras de poliuretano se llevan a reacción los poliisocianatos a) y el componente b) en cantidades tales que el índice de isocianato ascienda a de 90 a 350, preferentemente de 100 a 180, más preferentemente de 110 a 140.

15 Ha resultado especialmente ventajoso trabajar según el procedimiento de dos componentes y combinar los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato junto con los agentes de expansión, estabilizadores de espuma y agentes ignífugos así como catalizadores y coadyuvantes y/o aditivos para dar un denominado componente polioliol y llevar a reacción éste con los poliisocianatos o las mezclas de los poliisocianatos y eventualmente agentes de expansión, también denominados componente isocianato.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se logra mejorar la adherencia de espumas de poliuretano expandidas total o predominantemente con agua. Adicionalmente pudieron mejorarse las propiedades mecánicas de las espumas así como también la estabilidad de fases del componente polioliol.

La invención se explicará en más detalle en los siguientes ejemplos:

20 Resumen de procedimientos de medición:

Mediciones de adhesión:

25 La medición de la adhesión de la espuma de poliuretano a superficies metálicas se realizó por medio de un molde rectangular diseñado con papel revestido con aluminio de dimensión 200 x 200 x 80 mm a una temperatura de molde de 35 °C. La espuma se aplica a la superficie revestida con aluminio. Tras la introducción de la mezcla de reacción se cierra el molde y se desmolda la probeta tras 7 min. El lado de la probeta revestido con aluminio dirigido al lado base del molde se raya a continuación con un cuchillo a una distancia de 6 cm. La determinación de la adhesión se realizó 10 min tras el desmolde con ayuda de una máquina para ensayar la resistencia a la tracción, retirándose el papel revestido con una velocidad de tracción de 100 mm/min. de manera perpendicular al plano del cuerpo de molde por medio de una polea de inversión y se mide la fuerza promedio que va a emplearse para ello.

30 Determinación de la estabilidad de fases del componente polioliol:

35 Las partes constituyentes individuales del componente polioliol se mezclaron intensivamente junto con el agente de expansión y a continuación en un baño de ultrasonidos se liberan de burbujas de aire mezcladas con agitación y se guardaron en tubos de ensayo cerrados a temperatura ambiente. La estabilidad de fases es la duración en la que la mezcla puede almacenarse a temperatura ambiente, sin que se produzca un enturbiamiento o una separación de fases del componente ópticamente perceptibles.

Determinación de la fragilidad de las espumas duras:

La fragilidad se determina cualitativamente presionando las espumas con el pulgar en la zona de borde. Las espumas frágiles se caracterizan por una deformación irreversible de la espuma con deformación ya baja.

Ejemplos:

40 Los componentes polioliol indicados en la tabla 1 se mezclaron intensivamente con la cantidad indicada de componente isocianato con un agitador de laboratorio con una velocidad de agitación de 1400 revoluciones por minuto y un tiempo de agitación de 10 s en un vaso de precipitados y se llevaron a expansión. En esta denominada prueba de vaso de precipitados se determinan el tiempo inicial, tiempo de elongación de fibra y tiempo de subida así como la densidad aparente.

45 Materias primas usadas:

Polioliol 1: polieteralcohol a base de sacarosa, pentaeritritol, dietilenglicol y óxido de propileno con un índice de OH de 400 mg de KOH/g y una viscosidad de 2200 mPas a 25 °C así como una funcionalidad de 4.

Polioliol 2: polieteralcohol a base de sorbitol y óxido de propileno con un índice de OH de 490 mg de KOH/g, una viscosidad de 23000 mPas a 25 °C y una funcionalidad de 5.

50 Polioliol 3: polieteralcohol a base de trimetilolpropano y óxido de propileno con un índice de OH de 160 mg de KOH/g,

ES 2 443 313 T3

una viscosidad de 300 mPas a 25 °C y una funcionalidad de 3.

Poliol 4: polieteralcohol a base de glicerina y óxido de propileno con un índice de OH de 400 mg de KOH/g, una viscosidad de 400 mPas a 25 °C y una funcionalidad de 3.

- 5 Poliol 5: aceite de ricino con un índice de OH de 160 mg de KOH/g y una viscosidad de 1000 mPas a 20 °C y una funcionalidad de 3.

Estabilizador de espuma: Tegostab® B 8462 (Evonik)

Catalizador de amina 1: dimetilciclohexilamina

Catalizador de amina 2: Lupragen® N 600 (BASF SE)

Isocianato: Lupranat® M20 de BASF SE, contenido en NCO = 31,8 %

- 10 Las cantidades de las sustancias de partida así como los resultados de medición pueden deducirse de la tabla.

Tabla 1: Composición de los componentes polioli:

Ejemplo	1 (C)	2 (C)	3 (C)	4	5
Componente polioli					
Poliol 1	32,5	31,5	27,5	25,5	22,5
Poliol 2	30	28	25	23,5	20
Poliol 3	30	28	25	23,5	20
Poliol 4					10
Poliol 5			15	15	15
Carbonato de propileno		5		5	5
Tegostab B 8462	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Catalizador de amina 1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Catalizador de amina 2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Agua	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Componente isocianato					
Lupranat M20					
Proporción de mezcla polioli : iso [partes en peso]	100 : 170	100 : 165	100 : 163	100 : 158	100 : 159
Propiedades					
Adhesión a 35 °C tras 10 min [N]	0,3	0,4	0,5	2,1	3,3
Estabilidad de fases del componente polioli	> 6 meses	> 6 meses	7 días	4 días	> 6 meses
Fragilidad	frágil	frágil	frágil	conforme	conforme
C – ejemplo comparativo					

Las cantidades de las sustancias de uso están indicadas como partes en peso.

Resumen de los resultados:

Ejemplo 1

- 15 Sistema sin aceite de ricino, carbonato de propileno y polioli (biiib): adhesión insuficiente y espuma frágil

Ejemplo 2

Sistema con carbonato de propileno, sin aceite de ricino y polioli (biiib): mejora únicamente muy baja de la adhesión y espuma frágil

Ejemplo 3

Sistema con aceite de ricino sin carbonato de propileno y poliol biii): mejora únicamente muy baja de la adhesión, espuma frágil y estabilidad de fases insuficiente del componente poliol

Ejemplo 4

- 5 Sistema con aceite de ricino y carbonato de propileno sin poliol biii): mejora clara de la adhesión e impedimento de la fragilidad de la espuma, sin embargo estabilidad de fases insuficiente del componente poliol.

Ejemplo 5

Combinación de carbonato de propileno y aceite de ricino mejora significativamente la adhesión y la adición de poliol biii) garantiza al mismo tiempo la estabilidad de fases del componente poliol.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de
- 5 a) poliisocianatos con
b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
c) agentes de expansión,
- caracterizado porque** el componente b) contiene aceite de ricino bi), la reacción se realiza en presencia de un compuesto d) seleccionado del grupo que contiene carbonatos de alquileo, amidas de ácido carbónico y pirrolidonas, como agente de expansión se usa total o predominantemente agua y en el procedimiento no se usan agentes ignífugos que contienen halógeno.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto d) se selecciona del grupo que contiene carbonato de etileno, carbonato de propileno y 1-metil-2-pirrolidona.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el carbonato de alquileo es carbonato de propileno.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como amidas de ácido carbónico se usan urea y alquilureas.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como alquilureas se usan tetrametilurea y diisobutilurea.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la pirrolidona es 1-metil-2-pirrolidona.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el compuesto d) se usa en una cantidad del 1,5-15 % en peso, con respecto al peso del componente b).
8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aceite de ricino bi) se usa en una cantidad del 1-20 % en peso, con respecto al peso del componente b).
9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente b) contiene un polieteralcohol biii) con una funcionalidad de 2 a 3 y un índice de hidroxilo en el intervalo de 150 a 450 mg de KOH/g.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el polieteralcohol biii) se usa en una cantidad del 3-25% en peso, con respecto al peso del componente b).
11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente b) contiene al menos un polieteralcohol bii) con una funcionalidad de 3,5 - 5,5 y un índice de hidroxilo de 350 - 600 mg de KOH/g.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el polieteralcohol bii) se usa en una cantidad del 35-55% en peso, con respecto al peso del componente b).
13. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente b) contiene al menos un polieteralcohol 3-funcional biii) con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 150 y 420 mg de KOH/g.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** el polieteralcohol biii) se usa en una cantidad del 18-35% en peso, con respecto al peso del componente b).
- 35 15. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el componente biii) contiene al menos un polieteralcohol biiia) y al menos un polieteralcohol biiib).
16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el polieteralcohol biiia) es un polieteralcohol trifuncional con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 150 y 200 mg de KOH/g.
- 40 17. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el polieteralcohol biiib) es un polieteralcohol trifuncional con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 350 y 420 mg de KOH/g.
18. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como único agente de expansión c) se usa agua.
19. Espumas duras de poliuretano que puedan prepararse según una de las reivindicaciones 1 a 18.