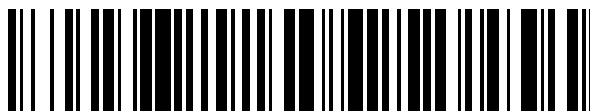


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 874**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/36** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/50** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10708997 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2408835**

54 Título: **Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano**

30 Prioridad:

**18.03.2009 EP 09155438**

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

**21.03.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TOMOVIC, ZELJKO;  
JACOBMEIER, OLAF;  
HENSIEK, RAINER y  
KAMPF, GUNNAR**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 449 874 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 producción de espumas rígidas de poliuretano

Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano.

5 Las espumas rígidas de poliuretano se conocen desde hace tiempo y se han descrito repetidas veces. El uso de las espumas rígidas de poliuretano se realiza principalmente para el aislamiento térmico, por ejemplo en aparatos frigoríficos, medios de transporte o edificios así como para la producción de elementos constructivos, en particular elementos sándwich.

10 Un campo de aplicación esencial de las espumas rígidas de poliuretano son los elementos de material compuesto. La producción de elementos de material compuesto a partir de capas de cubrición en particular metálicas y un núcleo de espumas a base de isocianato, en la mayoría de los casos espumas de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR), denominados también con frecuencia como elementos sándwich, en instalaciones de cinta doble que trabajan de forma continua se practica actualmente a gran escala. Junto a los elementos sándwich para el aislamiento de almacenes frigoríficos, los elementos con capas de cubrición de color para la creación de fachadas de los más diversos edificios cobran cada vez más importancia. Como capas de cubrición se utilizan a este respecto, además de chapas de acero recubiertas, también chapas de acero fino, de cobre o de aluminio.

20 Es importante que las espumas rígidas de poliuretano llenen los espacios huecos de manera uniforme y sin burbujas, de modo que mediante la mejor conexión posible con las capas de cubrición se produzca una construcción estable, que proporcione un aislamiento térmico adecuado. Para evitar defectos en la espuma, debe introducirse para ello la mezcla de reacción de PU espumable, en el plazo de un corto tiempo, en el espacio hueco a aislar. Para espumar objetos de este tipo se utilizan habitualmente máquinas de baja presión o preferentemente máquinas de alta presión.

25 Una visión de conjunto resumida sobre la producción de espumas rígidas de poliuretano y su uso como capa de cubrición o de núcleo en elementos de material compuesto así como su aplicación como capa aislante en la técnica de refrigeración o de calefacción, se encuentra por ejemplo en "Polyuretane", Kunststoff-Handbuch, Volumen 7, 3ª Edición 1993, editado por Dr. Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, Múnich/Viena.

30 Espumas rígidas de poliuretano adecuadas pueden producirse de manera conocida mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o varios compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos en presencia de agentes expansivos, catalizadores y dado el caso agentes auxiliares y/o aditivos. Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se utilizan en la producción de los poliuretanos preferentemente polieteralcoholes y/o poliesteralcoholes. La elección de los polioles se realiza en particular teniendo en cuenta las propiedades de coste y de aplicación deseadas (por ejemplo, documento EP-A-1632511, documento US-B-6495722, documento WO 2006/108833).

35 En el documento EP-A-728783 se describe un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con una mezcla de al menos tres polieteralcoholes de alto peso molecular distintos b1) a b3) de distinta funcionalidad y un éster de ácido graso que contiene grupos OH b4) (de 8 a 20 partes en peso), en particular aceite de ricino, en presencia de agentes expansivos y catalizadores. El polieteralcohol b1) con un porcentaje de 20 a 60 partes en peso presenta funcionalidades de 6 a 8 y pesos equivalentes medios de 125 a 200. El polieteralcohol b2) con un porcentaje de 5 a 30 partes en peso se basa en aminas alifáticas con funcionalidades de 3 a 4 y pesos equivalentes medios de 70 a 30. El polieteralcohol b3) con un porcentaje de 3 a 25 partes en peso presenta funcionalidades de 2 a 3 y pesos equivalentes medios de 67 a 250. El componente de polioliol tiene preferentemente un índice de hidroxilo medio de 350 a 390 mg de KOH/g.

40 Las propiedades superficiales de las espumas rígidas de poliuretano conocidas requieren además mejoras, en particular en la producción de elementos de material compuesto, dado que por esto se ve afectada esencialmente también la adherencia de las capas de cubrición en la espuma. También en la producción de espumas de acuerdo con el procedimiento de espuma de líquido para pulverización, es de gran importancia una superficie adecuada.

45 Por lo tanto el objetivo de la invención es desarrollar un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano que lleve a espumas con una adherencia y una calidad superficial mejoradas cuyo componente de polioliol presente una baja viscosidad y, por lo tanto, presente propiedades de procesamiento adecuadas, en particular una fluidez y endurecimiento adecuados.

50 El objetivo pudo resolverse sorprendentemente mediante un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano en el que como componente de polioliol se utiliza una mezcla de uno o varios polieteralcoholes altamente funcionales con funcionalidades de 3,7 a 5,2 y un índice de hidroxilo de 370 a 500 mg de KOH/g, uno o varios polieteralcoholes a base de una o varias aminas alifáticas y/o aromáticas con funcionalidades de 3 a 4 y un índice de hidroxilo de 150 a 500 mg de KOH/g, un éster de ácido graso que contiene grupos OH y uno o varios agentes de alargamiento de cadena y/o de reticulación de bajo peso molecular con funcionalidades de 2 a 3 y un peso molecular  $M_w$  de < 400 g/mol.

Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de

- 5 a) poliisocianatos orgánicos con  
 b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de  
 c) agentes expansivos,  
 d) catalizadores, así como dado el caso  
 e) coadyuvantes y aditivos,

caracterizado porque como componente b) se utiliza una mezcla de

- 10 b1) uno o varios polieteralcoholes altamente funcionales con funcionalidades de 3,7 a 5,2 y un índice de hidroxilo de 370 a 500 mg de KOH/g,  
 b2) uno o varios polieteralcoholes a base de aminas aromáticas con funcionalidades de 3 a 4 y un índice de hidroxilo de 150 a 500 mg de KOH/g,  
 b3) al menos un éster de ácido graso que contiene grupos OH y dado el caso  
 15 b4) uno o varios agentes de alargamiento de cadena y/o de reticulación de bajo peso molecular con funcionalidades de 2 a 3 y un peso molecular  $M_w$  de < 400 g/mol.

El componente de polioli b) usado de acuerdo con la invención tiene un índice de hidroxilo medio de 400 a 550 mg de KOH/g.

El componente de polioli b) puede contener también catalizadores, estabilizadores así como coadyuvantes y aditivos habituales.

- 20 Son además objeto de la invención espumas rígidas de poliuretano producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

El componente de polioli (b) se compone de una mezcla de

- 25 b1) de 20 a 70 partes en peso, en particular de 20 a 60 partes en peso, de uno o varios polieteralcoholes altamente funcionales con funcionalidades de 3,7 a 5,2 y un índice de hidroxilo de 370 a 500 mg de KOH/g,  
 b2) de 5 a 30 partes en peso, en particular de 5 a 25 partes en peso, de uno o varios polieteralcoholes a base de aminas aromáticas con funcionalidades de 3 a 4 y un índice de hidroxilo de 150 a 500 mg de KOH/g,  
 b3) de 5 a 20 partes en peso, en particular de 5 a 20 partes en peso, de un éster de ácido graso que contiene grupos OH y dado el caso  
 30 b4) de 1 a 20 partes en peso, en particular de 2 a 10 partes en peso, de uno o varios agentes de reticulación y/o de alargamiento de cadena de bajo peso molecular con funcionalidades de 2 a 3 y un peso molecular  $M_w$  de < 400 g/mol.

Como éster de glicerol y ácidos grasos que contienen grupos OH b3) se utiliza en particular aceite de ricino.

La determinación del índice de hidroxilo se realiza de acuerdo con la norma DIN 53240.

- 35 Con respecto a los componentes individuales que se utilizan en el procedimiento de acuerdo con la invención, ha de mencionarse lo siguiente:

- a) como poliisocianatos orgánicos se tienen en cuenta isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos.

- 40 En particular se mencionan a modo de ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etil-tetrametilen-1,4-diisocianato, 2-metil-pentametilen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato y preferentemente hexametilen-1,6-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos, tales como ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las mezclas isoméricas correspondientes, 4,4'- y 2,2'- y 2,4'-diciclohexilmetanodiisocianato así como las mezclas isoméricas correspondientes, y preferentemente di- y 45 poliisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y las mezclas isoméricas correspondientes, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las mezclas isoméricas correspondientes, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianatos, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilenpoliisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y 50 tolulendiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden utilizarse individualmente o en forma de sus 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 éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y/o uretano.

En particular se tienen en cuenta por ejemplo: poliisocianatos orgánicos, preferentemente aromáticos, que contienen grupos uretano con contenidos en NCO del 33,6 al 15 % en peso, preferentemente del 31 al 21 % en peso, con respecto al peso total, por ejemplo con dioles, trioles, dialquilenglicoles, trialquilenglicoles o polioxialquilenglicoles de bajo peso molecular con pesos moleculares de hasta 6000, en particular con pesos moleculares de hasta 1500, 4,4'-difenilmetanodiisocianato modificado, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianato, o MDI bruto modificado o 2,4- o 2,6-toluilendiisocianato, pudiendo utilizarse como di- o polioxialquilenglicoles, que pueden utilizarse individualmente o como mezclas, se mencionan por ejemplo: dietilen-, dipropilenglicol, polioxietilen-, polioxipropilen- y polioxipropilen-polioxietilen-glicoles, -trioles y/o -tetroles. Son también adecuados polímeros que contienen grupos NCO con contenidos en NCO del 25 al 3,5 % en peso, preferentemente del 21 al 14 % en peso, con respecto al peso total, producidos a partir de los poliéster- y/o preferentemente polieterpolioles descritos anteriormente y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, mezclas de 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianatos o MDI bruto.

Han dado buen resultado también poliisocianatos líquidos que contienen grupos carbodiimida y/o anillos de isocianurato con contenidos en NCO del 33,6 al 15, preferentemente del 31 al 21 % en peso, con respecto al peso total, por ejemplo a base de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetanodiisocianato y/o 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato.

Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse dado el caso entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados tales como por ejemplo 2,4'-, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, MDI bruto, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato.

Especialmente han dado buen resultado como poliisocianatos orgánicos y se emplean por lo tanto preferentemente: mezclas de tolulendiisocianatos y MDI bruto o mezclas de poliisocianatos orgánicos que contienen grupos uretano modificados con un contenido en NCO del 33,6 al 15 % en peso, en particular aquellos a base de tolulendiisocianatos, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, mezclas isoméricas de difenilmetanodiisocianato o MDI bruto y en particular MDI bruto con un contenido isomérico en difenilmetanodiisocianato del 25 al 80 % en peso, preferentemente del 30 al 55 % en peso.

b) Los polieterpolioles b1) y b2) usados se producen de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, tales como por ejemplo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o alcoholatos alcalinos, tales como por ejemplo metilato de sodio, metilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene unidos de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato-fluoruro de boro entre otros o tierra decolorante, como catalizadores de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Además, pueden utilizarse también compuestos de cianuro de multimetal, denominados catalizadores DMC. También pueden utilizarse aminas terciarias como catalizador tales como por ejemplo trietilamina, tributilamina, trimetilamina, dimetiletanolamina y/o dimetilciclohexilamina.

Óxidos de alquileo adecuados para la producción de los polieterpolioles b1) y b2) son por ejemplo óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, de manera alterna uno tras otro o como mezclas.

Como moléculas iniciadoras para los polieteralcoholes usados de acuerdo con la invención se tienen en cuenta los siguientes compuestos:

b1) se usan en particular compuestos altamente funcionales que contienen grupos hidroxilo, en particular azúcares, almidón o lignina como sustancias iniciadoras. A este respecto son de particular importancia práctica glucosa, sacarosa y sorbitol. Dado que estos compuestos en las condiciones de reacción habituales de la alcoxilación se encuentran en forma sólida, es en general habitual alcoxilar estos compuestos junto con coiniciadores. Como coiniciadores son adecuados especialmente agua y alcoholes inferiores polihidroxilados, por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrol, etilenglicol, propilenglicol y sus homólogos.

b2) Como moléculas iniciadoras con al menos dos grupos amino primarios en la molécula se utilizan di- y/o poliaminas aromáticas, por ejemplo fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiamina (TDA) y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano.

Los polieteralcoholes b1) tienen funcionalidades de 3,7 a 5,2 y un índice de hidroxilo de 370-500 mg de KOH/g.

Los polieteralcoholes b2) de acuerdo con la invención son polieteralcoholes a base de aminas aromáticas con funcionalidades de 3 a 4 y un índice de hidroxilo de 150 a 500 mg de KOH/g.

Otros datos con respecto a los polieteralcoholes b1) y b2) usados así como su producción se encuentran por ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, Volumen 7 "Polyuretane", publicado por Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag Múnich, 3ª Edición, 1993.

El componente de polioli b) se produce con el uso conjunto de agentes de reticulación y/o de alargamiento de cadena de bajo peso molecular b4). Como agente de reticulación y/o de alargamiento de cadena b4) se usan dioles y/o trioles así como aminoalcoholes con pesos moleculares inferiores a 400, preferentemente de 60 a 300.

5 Se tienen en cuenta por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, o-, m-, p-dihidroxiciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxi-ciclohexano, glicerol y trimetilolpropano y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/o de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras así como aminoalcoholes tales como por ejemplo dietanolamina y trietanolamina.

10 El uso de un diol alifático con 2-6 átomos de carbono, en particular de 1,2-propilenglicol, como agente de alargamiento de cadena b4) es especialmente preferido.

15 Siempre que para la producción del componente de polioli b) se empleen los agentes de alargamiento de cadena, agentes de reticulación de bajo peso molecular mencionados anteriormente o mezclas de los mismos, estos se utilizan convenientemente en una cantidad del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso, con respecto al peso del compuesto de polioli (b).

c) como agente expansivo para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la producción de espumas rígidas de poliuretano agentes expansivos habituales.

20 Como agente expansivo c) pueden utilizarse además de agua también compuestos química y/o físicamente activos adicionalmente conocidos en general. Por agentes expansivos químicos se entiende compuestos que mediante reacción con isocianato forman productos gaseosos, tales como por ejemplo agua o ácido fórmico. Por agentes expansivos físicos se entiende compuestos que están disueltos o emulsionados en las sustancias de uso de la producción de poliuretano y que se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos, tales como por ejemplo alcanos

25 perfluorados, tales como perfluorohexano, hidrocarburos fluoroclorados y éteres, ésteres, cetonas, acetales así como compuestos inorgánicos y orgánicos que liberan nitrógeno con el calentamiento o mezclas de los mismos, por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, o hidrocarburos fluorados, tales como 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC 245 fa), trifluorometano, difluorometanos, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC 365 mfc), 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y heptafluoropropano.

30 De manera ventajosa se usan como agente expansivo hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición, preferentemente n-pentano y/o iso-pentano, en particular n-pentano.

El n-pentano tiene un punto de ebullición de 36 °C, iso-pentano un punto de ebullición de 28 °C. Con ello, los puntos de ebullición se encuentran en un intervalo favorable para el proceso de expansión.

35 Dado que los hidrocarburos alifáticos adecuados como agente expansivo pueden arder y son explosivos, las instalaciones de espumación tienen que estar equipadas con los equipos de seguridad correspondientes, tal como son también necesarios en el caso del uso de ciclopentano como agente expansivo.

40 Es ventajoso utilizar los hidrocarburos alifáticos junto con agua como agente expansivo. La cantidad utilizada de hidrocarburos alifáticos asciende a del 2 al 25 % en peso, preferentemente del 5 al 15 % en peso, con respecto al componente b). El porcentaje del agua se rige por la densidad aparente pretendida de la espuma rígida de poliuretano.

d) como catalizadores (d) para la producción de las espumas rígidas de poliuretano se usan en particular compuestos que aceleran intensamente la reacción de los compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, en particular grupos hidroxilo, del componente (b) con los poliisocianatos (a) orgánicos, dado el caso modificados.

45 Como catalizador (d) son adecuadas aminas fuertemente básicas por ejemplo amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametil-hexano-1,6-diamina, pentametil-dietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetil-imidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano y preferentemente 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina y dimetiletanolamina.

55 Como catalizadores se tienen en cuenta además: tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazinas, en particular tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, tales como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C

y dado el caso grupos OH terminales.

En caso de que en la espuma rígida deban incorporarse grupos isocianurato, se necesitan catalizadores especiales. Como catalizadores para isocianurato se utilizan carboxilatos de metal habituales, en particular acetato de potasio y sus disoluciones. Los catalizadores pueden utilizarse, según sea necesario, solos o en mezclas discrecionales entre sí.

Preferentemente se usa del 0,001 al 7 % en peso, en particular del 0,05 al 5 % en peso de catalizador o combinación de catalizador, con respecto al peso del componente (b).

e) A la mezcla de reacción para la producción de las espumas rígidas de poliuretano pueden incorporarse dado el caso también coadyuvantes y/o aditivos (e). Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, cargas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores frente a la hidrólisis, sustancias de acción fungistática y bacteriostática.

Como sustancias tensioactivas se tienen en cuenta por ejemplo compuestos que sirven para favorecer la homogeneización de los materiales de partida y dado el caso también son adecuados para regular la estructura celular de los plásticos. Se mencionan por ejemplo emulsionantes tales como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino, o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o sales de amonio de ácido dodecilbenzeno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete y reguladores celulares, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar la acción emulsionante, la estructura celular y/o la estabilización de la espuma son adecuados también los acrilatos oligoméricos descritos anteriormente con restos polioxialquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se emplean habitualmente en cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente (b).

Como cargas, en particular cargas de acción reforzante, ha de entenderse las cargas orgánicas e inorgánicas habituales en sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para mejorar el comportamiento de abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc. En particular se mencionan a modo de ejemplo: cargas inorgánicas tales como minerales de silicato, por ejemplo silicatos laminares tales como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo, talco; óxidos de metal, tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales de metal tales como creta, espato pesado y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc así como vidrio, entre otros. Preferentemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales en forma de fibra naturales y sintéticos tales como wollastonita, fibras de metal y en particular fibras de vidrio de distinta longitud, que dado el caso pueden estar aprestadas. Como cargas orgánicas se tienen en cuenta por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse individualmente o como mezclas y se incorporan a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades del 0,5 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 40 % en peso, con respecto al peso de los componente (a) y (b), pudiendo alcanzar sin embargo el contenido en esteras, napas y tejidos de fibras naturales y sintéticas valores de hasta el 80 % en peso.

Como agentes ignífugos pueden emplearse ésteres de ácido fosfórico y/o ácido fosfónico orgánicos. Preferentemente se utilizan compuestos no reactivos frente a grupos isocianato. También los ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro pertenecen a los compuestos preferidos. Agentes ignífugos adecuados son por ejemplo fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de trietilo, fosfato de difenilcresilo, fosfinato de dietiletano, fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, éster dietílico del ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos que contienen halógeno comercialmente disponibles.

Además de esto pueden utilizarse también agentes ignífugos que contienen bromo. Como agentes ignífugos que contienen bromo se utilizan preferentemente compuestos que son reactivos frente al grupo isocianurato. Compuestos de este tipo son por ejemplo ésteres del ácido tetrabromoftálico con dioles alifáticos y productos de alcoxilación del dibromobutenodiol. También pueden aplicarse compuestos que se derivan de la serie de los compuestos de neopentilo bromados que contienen grupos OH.

Además de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados pueden usarse también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, tales como fósforo rojo, óxido de aluminio hidratado, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expansible o derivados de ácido cianúrico, tales como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, tales como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expansible y/o dado el

caso poliésteres aromáticos para la ignifugación de los productos de poliadición de poliisocianato. En general ha resultado conveniente usar de 5 a 50 partes en peso, preferentemente de 5 a 25 partes en peso de los agentes ignífugos mencionados para en cada caso 100 partes en peso del componente (b).

5 Datos más detallados sobre los otros coadyuvantes y aditivos mencionados anteriormente se desprenden de la bibliografía científica, por ejemplo la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" Volumen XVI, Polyuretanes, Parte 1 y 2, Verlag Interscience Publishers 1962 o 1964, o el Kunststoff-Handbuch, Polyuretane, Volumen VII, Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 3ª Edición, 1993.

10 Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano se hacen reaccionar los poliisocianatos a) y el componente de polioliol b) en cantidades tales que el índice de isocianato se encuentre en un intervalo entre 100 y 150, preferentemente entre 105 y 140, y de manera especialmente preferente entre 110 y 130. El índice de isocianato es la relación molar de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con grupos isocianato, multiplicado por 100.

15 Preferentemente las espumas rígidas de acuerdo con la invención se producen sobre instalaciones de cinta doble que trabajan de manera continua. En este caso se dosifican con una máquina de alta presión el componente de polioliol y el componente de isocianato y se mezclan en una cabeza de mezcla. A la mezcla de polioliol pueden dosificarse previamente con bombas independientes catalizadores y/o agentes expansivos. La mezcla de reacción se aplica de manera continua sobre la capa de cubrición inferior. La capa de cubrición inferior con la mezcla de reacción y la capa de cubrición superior se desplazan en la cinta doble. En ella se espuma y endurece la mezcla de reacción. Después de abandonar la cinta doble se corta la hebra sin fin en las dimensiones deseadas. De esta manera pueden producirse elementos sándwich con capas de cubrición metálicas o elementos aislantes con capas de cubrición flexibles.

20 Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 15 a 90 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, en particular de 20 a 45 °C. La mezcla de reacción puede colarse con máquinas dosificadoras de alta o baja presión en herramientas de apoyo cerradas. De acuerdo con esta tecnología se fabrican por ejemplo elementos sándwich discontinuos.

25 Las espumas rígidas de poliuretano producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una densidad de 0,02 a 0,75 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,025 a 0,24 g/cm<sup>3</sup> y en particular de 0,03 a 0,1 g/cm<sup>3</sup>. Especialmente son adecuados como material aislante en el sector de la construcción y de muebles frigoríficos, por ejemplo como capa intermedia para elementos sándwich o para la espumación de carcasas de frigoríficos y de arcones refrigerantes.

30 Las espumas rígidas de PUR producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan buenas propiedades con pocos defectos y un endurecimiento adecuado. Mediante el uso del éster de ácido graso que contiene grupos OH b3) y del agente de alargamiento de cadena y/o de reticulación de bajo peso molecular b4) puede reducirse la viscosidad del componente de polioliol b). La baja viscosidad del componente de polioliol b) simplifica el procesamiento en la instalación de cinta doble.

La invención se explicará más detalladamente en los siguientes ejemplos.

La producción de las espumas rígidas se realizó en una instalación de banda doble cuya temperatura se ajustó a 40 °C.

#### Ejemplo de comparación

40 A partir de

71,5 partes en peso de un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g, a base de óxido de propileno y una mezcla de sacarosa y glicerol como iniciador,

15 partes en peso de un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 390 mg de KOH/g, a base de óxido de etileno/óxido de propileno y TDA vecinal como iniciador,

45 10 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,

2 partes en peso de Tegostab® B8496 de la empresa Goldschmidt,

0,5 partes en peso de acetato de potasio en disolución al 50 % de etilenglicol y

1 parte en peso de agua

se preparó mediante mezclado un componente de polioliol.

50 Éste se hizo reaccionar con un polímero deMDI con un contenido en NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua, con un índice de isocianato de 120. Las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua se seleccionaron de modo que el tiempo de gelificación ascendió a 45 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 36 g/l.

**Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)**

A partir de

- 5 46,5 partes en peso de un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g, a base de óxido de propileno y una mezcla de sacarosa y glicerol como iniciador,  
 15 partes en peso de un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 390 mg de KOH/g, a base de óxido de etileno/óxido de propileno y TDA vecinal como iniciador,  
 10 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo,  
 25 partes en peso de aceite de ricino,  
 2 partes en peso de Tegostab® B8496 de la empresa Goldschmidt,  
 10 0,5 partes en peso de acetato de potasio en disolución al 50 % de etilenglicol y  
 1 parte en peso de agua  
 se produjo mediante mezclado un componente de polioli.

- 15 Éste se hizo reaccionar con un polímero deMDI con un contenido en NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua, con un índice de isocianato de 120. Las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua se seleccionaron de modo que el tiempo de gelificación ascendió a 45 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 36 g/l.

**Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)**

A partir de

- 20 38,5 partes en peso de un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g, a base de óxido de propileno y mezcla de sacarosa y glicerol como iniciador,  
 15 partes en peso de un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 390 mg de KOH/g, a base de óxido de etileno/óxido de propileno y TDA vecinal como iniciador,  
 10 partes en peso fosfato de tris-2-cloroisopropilo,  
 25 partes en peso de aceite de ricino,  
 25 8 partes en peso 1,2-propilenglicol,  
 2 partes en peso de Tegostab® B8496 de la empresa Goldschmidt,  
 0,5 partes en peso de acetato de potasio en disolución al 50 % de etilenglicol y  
 1 parte en peso de agua  
 se produjo mediante mezclado un componente de polioli.

- 30 Éste se hizo reaccionar con un polímero deMDI con un contenido en NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua, con un índice de isocianato de 120. Las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua se seleccionaron de modo que el tiempo de gelificación ascendió a 45 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 36 g/l.

- 35 El endurecimiento se determinó con la prueba del perno. Para ello se hundió durante 3, 4, 5 y 6 minutos después del mezclado de los componentes en una copa de poliestireno un perno de acero con un casquete esférico de 10 mm de radio con una máquina de ensayo de tracción/presión 10 mm de profundidad en la seta de espuma generada. La fuerza máxima necesaria en N es una medida del endurecimiento de la espuma. Están indicadas en cada caso las fuerzas máximas medidas después de 3, 4, 5 y 6 minutos y la suma del endurecimiento después de 3, 4, 5 y 6 minutos.

- 40 Para los ensayos de adherencia se espumaron elementos sándwich (200X200X80 mm) con capas de cubrición metálicas en el laboratorio en un molde calentado cerrado. La temperatura del molde ascendió a 40 °C, la densidad total de la espuma ascendió a 36 g/l. Después del endurecimiento del sistema se serraron probetas de 100X100X80 mm de dimensión y se determinó la adherencia de la espuma a la capa de cubrición de acuerdo con las normas DIN EN ISO 527-1 / DIN 53292.

- 45 La frecuencia de defectos superficiales se determinó cuantitativamente mediante un método óptico. Para ello se colocó a una distancia de un milímetro con respecto a la capa de cubrición inferior, es decir la capa de cubrición sobre la que se aplicó la disolución de reacción de poliuretano en el procedimiento de cinta doble, un plano en una muestra de espuma y se separó el material sobrante.

- 50 En la valoración cuantitativa de la superficie se iluminó la superficie de la espuma desde la derecha y después desde la izquierda y se fotografió en cada caso. Las imágenes se superpusieron y se analizaron con un software de análisis de imágenes. Los defectos en la superficie aparecen a este respecto como zonas negras. El porcentaje de zonas negras en la superficie total es una medida de la frecuencia de defectos superficiales de la espuma.

Además se realizó una valoración cualitativa adicional del acabado superficial de las espumas, retirándose la capa de cubrición de una muestra de espuma de 1mX2m de tamaño y valorándose visualmente la superficie.

- 55 Los resultados se representan en la tabla 1:



Tabla 1

	Ejemplo de comparación	Ejemplo 1 *	Ejemplo 2 *
Endurecimiento después de 3 min [N]	72	62	68
Endurecimiento después de 4 min [N]	78	75	80
Endurecimiento después de 5 min [N]	85	83	91
Endurecimiento después de 6 min [N]	91	91	98
Suma del endurecimiento después de 3-6 min [N]	326	311	337
Resistencia a la tracción [N/mm <sup>2</sup> ]	0,25	0,28	0,34
Superficie (cualitativamente)	Mala	Buena	Muy buena
Superficie (cuantitativamente) [%]	5,5	1,7	0,9
Viscosidad de componente de polirol a 20 °C [mPas]	8370	3750	1920
*) no de acuerdo con la invención			

Los resultados en la tabla 1 muestran que mediante el procedimiento se han mejorado claramente las propiedades superficiales de las espumas y la adherencia. Además se reduce considerablemente la viscosidad del componente de polirol, de modo que se ha simplificado el procesamiento debido a la buena fluidez y el endurecimiento igualmente satisfactorio.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de
- a) poliisocianatos orgánicos con
  - b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
  - c) agentes expansivos,
  - d) catalizadores, así como dado el caso
  - e) coadyuvantes y aditivos,
- 5
- caracterizado porque** como componente b) se utiliza una mezcla de
- b1) de 20 a 70 partes en peso de uno o varios polieteralcoholes altamente funcionales con funcionalidades de 3,7 a 5,2 y un índice de hidroxilo de 370 a 500 mg de KOH/g,
  - b2) de 5 a 30 partes en peso de uno o varios polieteralcoholes a base de aminas aromáticas con funcionalidades de 3 a 4 y un índice de hidroxilo de 150 a 500 mg de KOH/g,
  - b3) de 5 a 20 partes en peso de un éster de ácido graso que contiene grupos OH y
  - b4) de 1 a 20 partes en peso de uno o varios agentes de alargamiento de cadena y/o de reticulación de bajo peso molecular con funcionalidades de 2 a 3 y un peso molecular  $M_w$  de < 400 g/mol con un índice de hidroxilo medio de 400 a 550 mg de KOH/g.
- 10
- 15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se utilizan de 2 a 10 partes en peso del agente de alargamiento de cadena y/o de reticulación de bajo peso molecular b4).
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como éster de glicerol y ácidos grasos que contienen grupos OH se utiliza aceite de ricino.
- 20
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como agente de alargamiento de cadena de bajo peso molecular b4) se utiliza 1,2-propilenglicol.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la reacción se lleva a cabo con un índice de isocianato de 100 a 150.
- 25
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como agente expansivo se utiliza n-pentano y/o iso-pentano.
7. Espumas rígidas de poliuretano producidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.