

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 246**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2011 E 11714791 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2561002**

54 Título: **Procedimiento para la producción de plásticos celulares rígidos de poliuretano**

30 Prioridad:

**23.04.2010 EP 10160927**

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

**15.04.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KÖSTERS, MICHAEL;  
KAMPF, GUNNAR;  
FABISIAK, ROLAND y  
JACOBMEIER, OLAF**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 455 246 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 plásticos celulares rígidos de poliuretano

El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de plásticos celulares rígidos de poliuretano mediante reacción de poliisocianatos con b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Los plásticos celulares rígidos de poliuretano son conocidos desde hace tiempo y se emplean sobre todo para el aislamiento contra el calor y el frío, por ejemplo, en aparatos de refrigeración, en acumuladores de agua caliente, en tubos de calefacción a distancia o en el sector de la construcción, por ejemplo en elementos de tipo sándwich. Una revisión compilada acerca de la producción y aplicación de plásticos celulares rígidos de poliuretano se encuentra, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, Volumen 7, Polyurethane 1. Edición 1966, Editado por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, 2. Edición 1983, Editado por Dr. Gunter Oertel y 3ª Edición 1993, Editada por Dr. Gunter Oertel, Carl Hanser Verlag, Munich, Viena.

Su producción se realiza la mayoría de las veces 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.

Son exigencias sustanciales en los plásticos celulares rígidos de poliuretano una reducida conductividad térmica, una buena fluidez, una adherencia suficiente de la espuma a las capas de cubierta y buenas propiedades mecánicas.

Otro requisito en cuanto a los plásticos celulares rígidos de poliuretano es un buen comportamiento en fuego. Esto es de gran importancia en particular en caso de aplicaciones en el ámbito de la construcción, particularmente en caso de elementos compuestos de capas de cubierta metálicas y un núcleo de espuma de poliuretano o de poliisocianurato. Por una espuma de poliisocianurato habitualmente se entiende un plástico celular que contiene además de grupos uretano también grupos isocianurato. En lo sucesivo, la expresión plástico celular rígido de poliuretano puede incluir también espuma de poliisocianurato.

En particular los plásticos celulares de poliisocianurato muestran con frecuencia una adherencia insuficiente a las capas de cubierta metálicas. Para eliminar este defecto habitualmente se aplica entre la capa de cubierta y el plástico celular un agente adherente, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 99/00559.

En el documento WO 2005/090432 se describe un procedimiento para la producción de plásticos celulares rígidos de poliuretano, para cuya producción se emplea una mezcla de un poli (alcohol de éster) a base de un ácido carboxílico aromático y al menos un poli (alcohol de éter) a base de aminas aromáticas. Gracias al empleo de los poli (alcoholes de éster) se ha de reducir la conductividad térmica de la espuma y se ha de mejorar la compatibilidad con el agente de expansión. El empleo de los plásticos celulares producidos según este procedimiento se realiza preferentemente en aparatos de refrigeración.

Otra exigencia constante durante el empleo de plásticos celulares rígidos de poliuretano es la mejora de la resistencia a la llama de los plásticos celulares. Para esto se añaden al plástico celular la mayoría de las veces agentes ignífugos. Gracias a la adición de los agentes ignífugos se pueden modificar las propiedades mecánicas y las propiedades de procesamiento de los plásticos celulares. Además es deseable limitar durante la producción de los plásticos celulares rígidos de poliuretano el empleo de agentes ignífugos, en particular de aquellos a base de halógenos, en particular de bromo.

El documento US-A 2008/207787 divulga plásticos celulares rígidos híbridos de poliuretano/poli (cloruro de vinilo) con propiedades ignífugas mejoradas.

Además es un requisito constante mejorar la adherencia de los plásticos celulares sobre las capas de cubierta, en particular reducir o evitar por completo el empleo de agentes adherentes.

Por tanto, el objetivo de la invención era desarrollar un procedimiento para la producción de plásticos celulares rígidos de poliuretano que presentasen buenas propiedades mecánicas, una buena adherencia sobre capas de cubierta y una buena resistencia a la llama, que fuesen bastante compatibles con agentes de expansión y agentes ignífugos y que se pudieran procesar bien.

El objetivo se pudo conseguir sorprendentemente gracias a un procedimiento para la producción de plásticos celulares rígidos 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,

- en presencia de agentes ignífugos d), caracterizado porque los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) contienen al menos un poli (alcohol de éster) aromático bi) producido mediante el uso de al menos un ácido graso, al menos un poli (alcohol de éter) bii) con una funcionalidad de 4 a 8 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 300 y 600 mg de KOH/g y al menos un poli (alcohol de éter) biii) con una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 y menos de 300 mg de KOH/g, siendo la proporción en peso del componente bi) con respecto a la suma de los componentes bii) y biii) menor de 4 y mayor de 0,15.
- 5 El índice de hidroxilo se determina a este respecto según la norma DIN 53240.
- El índice de hidroxilo del componente b) asciende, preferentemente, al menos a 175, en particular al menos a 225 mg de KOH/g.
- 10 Además, el índice de hidroxilo del componente b) asciende, preferentemente, como máximo a 325 mg de KOH/g, de forma particularmente preferente como máximo a 300 mg de KOH/g, en particular como máximo a 290 mg de KOH/g.
- Preferentemente, el poli (alcohol de éster) bi) presenta una funcionalidad de 2-3 y un índice de hidroxilo de 200 a 300 mg de KOH/g.
- 15 El poli (alcohol de éster) bi) se produce habitualmente mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o sus derivados, en particular ésteres y anhídridos con alcoholes. A este respecto, los ácidos carboxílicos y los alcoholes, preferentemente ambos, son polifuncionales.
- De acuerdo con la invención se produce el poli (alcohol de éster) bi) mediante el uso de al menos un ácido graso.
- Los ácidos grasos pueden contener grupos hidroxilo. Además, los ácidos grasos pueden contener dobles enlaces.
- 20 En una forma de realización de la invención, el ácido graso no contiene ningún grupo hidroxilo. En otra forma de realización de la invención, el ácido graso no contiene ningún doble enlace.
- El contenido medio de ácidos grasos de los componentes b) a este respecto preferentemente es mayor del 1 % en peso, preferentemente mayor del 2,5 % en peso, preferentemente mayor del 4 % en peso y de forma particularmente preferente mayor del 5 % en peso en relación con el peso de los componentes b) y d).
- 25 El contenido medio de ácidos grasos del componente b) preferentemente es menor del 30 % en peso, preferentemente menor del 20 % en peso en relación con el peso total de los componentes b) y d).
- Preferentemente, el ácido graso o el derivado de ácido graso es un ácido graso o un derivado de ácido graso a base de materias primas regenerables, seleccionado del grupo compuesto de aceite de ricino, polihidroxi ácidos grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semillas de uvas, aceite de alcarabea negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de semilla soja, aceite de semilla de trigo, aceite de colza, aceite de pipa de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinoso falso, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nerviónico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.
- 30 Preferentemente como ácido graso se emplea ácido oleico.
- Tal como se ha descrito anteriormente, el poli (alcohol de éster) bi) se produce mediante el uso de ácidos carboxílicos aromáticos o sus anhídridos. Estos están seleccionados en particular del grupo que contiene ácido tereftálico, ácido ftálico y anhídrido de ácido ftálico.
- 40 En una forma de realización de la invención se produce el poli (alcohol de éster) bi) mediante el uso de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos. Estos están seleccionados en particular del grupo que contiene poli (tereftalato de etileno) y tereftalato de dimetilo. En el caso del poli (tereftalato de etileno) se puede tratar de productos reciclados, en particular del reciclaje de botellas de bebidas.
- 45 De forma particularmente preferente se produce el poli (alcohol de éster) bi) mediante el uso de mezclas de ácidos carboxílicos y sus derivados que contienen al menos el 50 % en peso, con respecto al peso de los ácidos carboxílicos, de ácido tereftálico. En otra forma de realización preferente de la invención se emplea exclusivamente ácido tereftálico como ácido carboxílico.
- 50 Además de los ácidos carboxílicos mencionados y sus derivados se pueden emplear también los restantes ácidos carboxílicos polifuncionales conocidos, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido adípico o ácido succínico. Sin embargo, su contenido se debería encontrar por debajo del 50 % en peso, en relación con el peso de los ácidos carboxílicos.

Como alcoholes para la producción de los poli (alcoholes de éster) se emplean la mayoría de las veces alcoholes difuncionales tales como etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y alcoxilatos de los mismos, en particular etoxilatos de los mismos. Es particular el diol alifático dietilenglicol.

- 5 En una forma de realización de la invención, el poli (alcohol de éster) bi) presenta un contenido de componentes con una funcionalidad de  $> 2,9$  de al menos 200, preferentemente al menos 400, de forma particularmente preferente al menos 600, especialmente al menos 800 y en particular al menos 1.000 mmol/kg de poli (alcohol de éster). A este respecto son particularmente preferentes los componentes que contienen los grupos hidroxilo usados en la esterificación. A este respecto se trata, preferentemente, de alcoholes más que bifuncionales de un poliol de  
10 funcionalidad superior, seleccionados del grupo compuesto de glicerina, glicerina alcoxilada, trimetilolpropano, trimetilolpropano alcoxilado, pentaeritritol y pentaeritritol alcoxilado.

De acuerdo con la invención, el componente b) contiene adicionalmente al menos un poli (alcohol de éter) biii) con una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 y menos de 300 mg de KOH/g.

- 15 Los poli (alcoholes de éter) bii) y biii) se producen habitualmente mediante adición de óxidos de alquileo a materiales de partida con funcionalidad H. Este procedimiento es conocido en general y es habitual para la producción de tales productos.

- Como materiales de partida se pueden emplear alcoholes o aminas. Como aminas se pueden emplear aminas alifáticas tales como etilendiamina. En otra forma de realización de la invención se pueden emplear aminas aromáticas, en particular tolulendiamina (TDA) o mezclas de difenilmetandiamina y polifenileno-polimetileno-poliaminas. Preferentemente el componente b) contiene como máximo el 65 % peso, preferentemente como máximo el 40 % en peso, respectivamente en relación con el peso del componente a), de poli (alcoholes de éter) a base de aminas aromáticas.  
20

En una forma de realización particularmente preferente de la invención el componente b) no contiene ningún poli (alcohol de éter) a base de aminas alifáticas o aromáticas.

- 25 Por tanto, para la producción de los poli (alcoholes de éter) bii) y biii) como materiales de partida con funcionalidad H se prefieren alcoholes polifuncionales.

- A este respecto se trata, en particular, de alcoholes de 2- a 8-funcionales. Son ejemplos de esto glicoles, tales como etilenglicol o propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol así como alcoholes de azúcar, tales como sacarosa o sorbitol. Son posibles también mezclas de alcoholes entre sí. En particular los materiales de partida  
30 sólidos tales como sacarosa o sorbitol. También son posibles mezclas de alcoholes entre sí. En particular los materiales de partida sólidos tales como sacarosa y sorbitol se mezclan frecuentemente con materiales de partida líquidos, tales como glicoles o glicerina.

- Preferentemente, para la producción de los polioles biii) se emplean alcoholes de 2- a 3-funcionales, en particular glicerina o trimetilolpropano. Para aumentar la funcionalidad se pueden añadir también alcoholes de funcionalidad superior en cantidades reducidas.  
35

- Para la producción de polioles bii) se emplean preferentemente mezclas de alcoholes de alta funcionalidad y alcoholes líquidos a temperatura ambiente ya mencionados, en particular glicerina. Como alcoholes de alta funcionalidad se emplean preferentemente compuestos de azúcar tales como glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihidroxilados, 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. Se prefieren en particular los alcoholes de azúcar, en particular sacarosa o sorbitol.  
40

Se ha demostrado que el uso de poli (alcoholes de éter) iniciados con sorbitol conlleva ventajas durante el procesamiento y en las propiedades de los plásticos celulares. De este modo se produce un mejor endurecimiento y una resistencia a la compresión mejorada.

- 45 Como óxidos de alquileo se emplean preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de estos compuestos. Se prefiere en particular el empleo de óxido de propileno puro.

- La adición de los óxidos de alquileo al material de partida se realiza preferentemente en presencia de catalizadores. La mayoría de las veces se emplean compuestos básicos como catalizadores, teniendo los óxidos y en particular los hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos la mayor importancia técnica. La mayoría de las veces se emplea hidróxido de potasio como catalizador.  
50

- En una forma de realización de la invención se emplean aminas como catalizadores para la producción de los poli (alcoholes de éter) bii) y biii), en particular los poli (alcoholes de éter) bii). A este respecto se trata preferentemente de aminas con al menos un grupo amino terciario, imidazoles, guanidinas o sus derivados. Preferentemente, estos catalizadores amínicos tienen al menos un grupo reactivo con óxidos de alquileo, por ejemplo un grupo amino primario o secundario o de forma particularmente preferente un grupo hidroxilo. De forma particularmente preferente  
55

en el caso de estos catalizadores se trata de aminoalcoholes tales como dimetiletanolamina. Tales catalizadores se emplean en particular durante el uso de materiales de partida que contienen sacarosa.

De acuerdo con la invención, la proporción en peso del componente bi) con respecto a la suma de los componentes bii) y biii) es menor de 4.

- 5 Además, la proporción en peso del componente bi) con respecto a la suma de los componentes bii) y biii) preferentemente es mayor de 0,15.

10 Como agentes de expansión se pueden emplear agentes de expansión químicos y físicos. Los agentes de expansión químicos son compuestos que reaccionan con grupos isocianato con escisión de gases, en particular dióxido de carbono o monóxido de carbono. La mayoría de las veces se trata de agua y/o ácido fórmico, preferentemente de agua.

15 En lugar de o en combinación con los agentes de expansión químicos se pueden emplear también los denominados agentes de expansión físicos. A este respecto se trata de compuestos inertes con respecto a los componentes usados que la mayoría de las veces son líquidos a temperatura ambiente y que evaporan en las condiciones de 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 que se introducen a presión en los componentes usados o se disuelven en los mismos, por ejemplo dióxido de carbono, alcanos y fluoroalcanos de bajo punto de ebullición.

20 Los agentes de expansión se seleccionan la mayorías de las veces del grupo que contiene agua, ácido fórmico, alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, éteres de dialquilo, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con 1 a 8 átomos de carbono y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular tetrametilsilano.

25 A modo de ejemplo se mencionan propano, *n*-butano, *iso*- y ciclo-butano, *n*-, *iso*- y ciclopentano, ciclohexano, éter de dimetilo, éter de metil etilo, éter de metil butilo, éster de metilo de ácido fórmico, acetona así como fluoroalcanos que se pueden degradar 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 se pueden emplear en solitario o en combinaciones discrecionales entre sí.

Son agentes de expansión físicos particularmente preferidos los fluoroalcanos y/o hidrocarburos.

- 30 El componente de agente de expansión c) se emplea habitualmente con una cantidad del 2 al 45 % en peso, preferentemente del 2 al 30 % en peso, de forma particularmente preferente del 2 al 20 % en peso, con respecto al peso total de los componentes b) a e).

35 En una forma de realización preferente, la mezcla de agentes de expansión c) contiene exclusivamente hidrocarburos como agente de expansión físico. Son hidrocarburos particularmente preferidos *n*-pentano, ciclopentano, *iso*-pentano así como mezclas de los isómeros. En particular se usa una mezcla de *n*-pentano e *iso*-pentano como agente de expansión físico c).

En una forma de realización preferida de la invención se usa adicionalmente un agente ignífugo d). El agente ignífugo d) se emplea preferentemente en una cantidad del 10 al 55 % peso con respecto al peso total de los componentes b) y d).

- 40 El agente ignífugo d) puede contener átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. En una forma de realización preferente de la invención, el agente ignífugo no contiene ningún átomo de hidrógeno reactivo con grupos isocianato.

Preferentemente se emplean agentes ignífugos d) que contienen al menos un átomo de fósforo en la molécula.

45 A este respecto se puede tratar preferentemente de los productos caracterizados más detalladamente en lo sucesivo.

50 Un grupo preferente son compuestos que contienen fósforo con un peso molecular inferior a 400 g/mol, especialmente inferior a 300 g/mol, preferentemente inferior a 200 g/mol y de forma particularmente preferentemente entre 150 y 190 g/mol y menos de 4, especialmente menos de 3, más especialmente menos de 2 y especialmente un átomo de fósforo en la molécula. Se prefieren los fosfonatos y/o fosfatos. De forma particularmente preferente se emplean fosfatos y fosfonatos seleccionados del grupo que contiene fosfonato de dietilano (DEEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP) y fosfato de trietilo (TEP), de forma particularmente preferentemente del grupo que contiene fosfonato de dietilano (DEEP) y fosfato de trietilo (TEP), y en particular fosfonato de dietil etano (DEEP). Estos compuestos se emplean preferentemente con una cantidad de 5 al 40 % en peso con respecto a la suma de las masas de b) y d).

Otro grupo preferido de compuestos que contienen fósforo son aquellos con un peso molecular superior a 300 g/mol. Estos presentan preferentemente al menos un átomo de fósforo en la molécula. Se prefieren fosfonatos y/o fosfatos, especialmente fosfatos. Se emplea preferentemente fosfato de difenilcresilo (DPK) y/o fosfato de trifenilo, en particular fosfato de difenilcresilo. Estos compuestos se emplean preferentemente en una cantidad del 10 al 30 % en peso con respecto a la suma de las masas de b) y d).

Con respecto a los demás compuestos empleados para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha de decir en particular lo siguiente:

Como poliisocianatos a) se emplean los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y en particular aromáticos habituales. Se usan preferentemente toluendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato (MDI) y en particular mezclas de difenilmetandiisocianato y polifenilenoipolimetilenoipoliisocianato (MDI en bruto). Los isocianatos también pueden estar modificados, por ejemplo mediante la inclusión de grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y en particular uretano.

Para la producción de plásticos celulares rígidos de poliuretano se emplea en particular MDI en bruto.

En el estado de la técnica dado el caso es habitual incluir grupos isocianurato en el poliisocianato. La formación de grupos isocianurato conduce a una mejora de la resistencia a la llama de los plásticos celulares. Los grupos isocianurato se forman preferentemente durante la reacción hasta dar el plástico celular mediante adición de catalizadores especiales.

El componente b) puede contener además opcionalmente agentes prolongadores de cadena y/o reticulantes. Como prolongadores de cadena y/o reticulantes se emplean en particular aminas y alcoholes bi- o tri-funcionales, en particular dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferentemente de 60 a 300.

Adicionalmente a los componentes a) a d) se pueden emplear los catalizadores, estabilizantes de espuma así como coadyuvantes y/o aditivos habituales.

Como catalizadores se usan preferentemente aminas terciarias, catalizadores de estaño o sales de metal alcalino. También existe la posibilidad de dejar que las reacciones se desarrollen sin catálisis. En este caso se aprovecha la actividad catalítica de polioles iniciados con amina. A los catalizadores que catalizan la formación de grupos isocianurato pertenecen carboxilatos de metales alcalinos.

Se denominan estabilizantes de espuma a las sustancias que favorecen la configuración de una estructura celular regular durante la formación de la espuma.

A modo de ejemplo se mencionan: estabilizantes de espuma que contienen silicona, tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos. Además productos de alcoxilación de alcoholes grasos, oxoalcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquilfenoles, alquilcresoles, alquilresorcina, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A, bisfenol A alquilado, poli (alcohol vinílico) así como además productos de alcoxilación de productos de condensación de formaldehído y alquilfenoles, formaldehído y dialquilfenoles, formaldehído y alquilcresoles, formaldehído y alquilresorcina, formaldehído y anilina, formaldehído y toluidina, formaldehído y naftol, formaldehído y alquilnaftol así como formaldehído y bisfenol A. Como reactivos de alcoxilación se pueden usar, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, poli-THF así como homólogos superiores.

Se pueden obtener indicaciones más detalladas acerca de los materiales de partida que se han mencionado anteriormente y otras de la bibliografía técnica, por ejemplo, Kunststoffhandbuch, Volumen VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Viena, 1ª, 2ª y 3ª Edición 1966, 1983 y 1993.

Para la producción de los plásticos celulares rígidos de poliuretano, los poliisocianatos a) y los componentes b) a d) así como los restantes compuestos empleados para la producción de los poliuretanos se hacen reaccionar en tales cantidades que el índice característico de isocianato de la espuma es de 90 a 350, preferentemente de 100 a 250, más preferentemente de 110 a 200 y en especial de 120 a 200 y en particular de 160 a 200.

Los plásticos celulares rígidos de poliuretano se pueden producir de manera discontinua o continua con ayuda de procedimientos conocidos, por ejemplo mediante cinta doble. Es particularmente preferido el procesamiento de los plásticos celulares rígidos de poliuretano de acuerdo con la invención mediante una cinta doble continua.

Ha resultado particularmente 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, estabilizantes de espuma y agentes ignífugos así como los catalizadores y coadyuvantes y/o aditivos opcionales hasta dar un denominado componente de polioli y hacer reaccionar el mismo con los poliisocianatos o mezclas de los poliisocianatos y dado el caso agentes de expansión, denominado también componente de isocianato.

Los plásticos celulares rígidos de poliuretano de acuerdo con la invención presentan buenas propiedades mecánicas

y de procesamiento. Se adhieren muy bien a la superficie de los sustratos. Además disponen de una buena resistencia a la llama.

La invención se describirá con más detalle con los siguientes ejemplos.

#### Materiales de partida

- 5 Poliesterol 1: producto de esterificación de anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y monoetilenglicol con una funcionalidad hidroxilo de 2,0 y un índice de hidroxilo de 240 mg de KOH/g.
- Poliesterol 2: producto de esterificación de ácido tereftálico, dietilenglicol, trimetilolpropano y ácido oleico con una funcionalidad hidroxilo de 2,3 y un índice de hidroxilo de 245 mg de KOH/g.
- 10 Polieteterol 1: poliéter poliol con un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g, producido mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla de sacarosa/glicerol como molécula de partida.
- Polieteterol 2: polioléter con un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g, producido mediante poliadición de óxido de propileno a una solución acuosa al 72 % de sorbitol como molécula de partida.
- Polieteterol 3: polioléter con un índice de hidroxilo de 160 mg de KOH/g producido mediante poliadición de óxido de propileno a trimetilolpropano
- 15 Polieteterol 4: polioléter producido mediante poli-adición de óxido de etileno a etilenglicol con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg de KOH/g
- Polieteterol 5: polioléter producido mediante poli-adición de óxido de propileno a propilenglicol con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 104 mg de KOH/g

- 20 TCPP fosfato de tris-2-cloroisopropilo  
Estabilizante; Niax<sup>®</sup> Silicone L 6635 (estabilizante que contiene silicona) de la empresa Momentive.  
Componente B  
Polímero MDI (Lupranat<sup>®</sup> M50) con un contenido de NCO de 31 % y una viscosidad de 500 mPas a 25 °C.

#### Aditivos

- DMCHA dimetilciclohexilamina  
25 Catalizador 2 solución al 47 % de acetato de potasio en monoetilenglicol al 95 % agua  
5,5 partes de una mezcla de *n*-pentano, isopentano en una proporción 80:20

#### Procedimientos de medición:

##### Endurecimiento

- 30 El endurecimiento se estableció con el ensayo de perno. Para esto 2,5, 3, 4, 5, 6 y 7 minutos después de la mezcla de los componentes en un recipiente de poliestireno se introduce a presión un perno de acero con una calota esférica de 10 mm de radio con una máquina de ensayo de tracción/compresión con 10 mm de profundidad en el bloque de espuma producida. La máxima fuerza requerida para esto en N es una medida del endurecimiento del plástico celular. Como medida de la fragilidad del plástico celular rígido de poliisocianurato se estableció el momento en el que la superficie del plástico celular rígido presentaba en el ensayo de perno zonas de rotura visibles.

- 35 Resistencia a la llama

Se midió la altura de llama según la norma EN ISO 11925-2.

Los índices de hidroxilo se determinaron según la norma DIN 53240.

##### Adherencia:

- 40 El establecimiento de la adherencia se realizó a través de un ensayo de adherencia de peladura. Para esto se preparó una probeta en un molde de caja cerrado atemperable con las medidas 200 mm x 200 mm x 200 mm. La probeta se produjo de tal manera que la espuma presentaba un grado de compactación de  $1,15 \pm 0,3$ . Además en el lado inferior se introduce mediante esponjadura un papel revestido con aluminio. Después de 5 minutos se desmoldea a la probeta. Después de 24 horas de almacenamiento se introduce un corte en el papel de aluminio en el lado inferior con una plantilla en paralelo. Las tiras paralelas se desprenden aproximadamente 3 cm y se sujetan en un dispositivo de ensayo en una máquina de ensayo de aprisionamiento y tracción. Ahora la máquina de ensayo de tracción desprende la tira de lámina con una velocidad uniforme de 100 mm/min. En el dispositivo de tracción está integrado un dinamómetro que mide la fuerza necesaria para el desprendimiento de la lámina y, por tanto, el valor de adherencia de peladura.
- 45

Los valores de adherencia de peladura indicados a continuación son la media aritmética de dos ensayos repetidos

independientes.

Resistencia a la flexión:

5 El establecimiento de la resistencia a la flexión se realizó mediante ensayo de flexión de tres puntos basándose en la norma DIN 53423. Se sierran tres probetas con las dimensiones 120 mm x 25 mm x 20 mm de un cubo de espuma con longitud de cantos 20 cm. En el ensayo de flexión, la probeta que se coloca sobre dos soportes con separación 100 mm se solicita en centro a una fuerza individual F. Como resultados de la medición se determinan la combadura así como la fuerza a la rotura o con 20 mm de combadura. A partir de esto se calcula la resistencia a la flexión que es igual al cociente del momento de flexión en el centro de la probeta a la rotura y el momento de resistencia de su corte transversal.

10 Producción de los plásticos celulares rígidos de poliuretano

15 Los isocianatos así como los componentes reactivos con isocianato se esponjaron junto con los agentes de expansión, catalizadores y todos los demás aditivos con una proporción molar constante de funcionalidades OH con respecto a NCO de 100:153 +/- 6. A este respecto se ajustó respectivamente un tiempo constante de fraguado de 49 +/- 1 segundo mediante variación de la cantidad DMCHA así como una densidad aparente total de 38,5 +/-1 g/l mediante variación de la cantidad de agua. La cantidad del catalizador 2 se mantuvo constante en el 1,5 % en peso en la del pentano con el 5,5 % en peso con respecto al 100 % en peso de la mezcla de poli (alcoholes de éster) y poli (alcoholes de éter) así como del agente ignífugo y el estabilizante así como 0,5 partes de agua.

Tabla 1: Efecto de un índice de hidroxilo demasiado alto de la mezcla de polioli

	Ejemplo de acuerdo con la invención 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 1a
Poliesterol 2	39	16
Polieterol 1	27,5	50,5
Polieterol 4	5,5	5,5
Polieterol 5		
TCCP	25	25
Agua	0,5	0,5
Estabilizante	2,5	2,5
Índice de OH de polioli	271	328
Determinación B2 [cm]		
1 <sup>er</sup> valor	11	15
2 <sup>o</sup> valor	9	16
3 <sup>er</sup> valor	10	15
4 <sup>o</sup> valor	11	16
82 valor medio [cm]	10,25	15,5

20 La Tabla 1 muestra que índices de OH demasiado altos del componente de polioli influyen negativamente en la resistencia a la llama.

Tabla 2: Efecto de un índice de hidroxilo demasiado bajo de la mezcla de polioli o de la ausencia de un poli (alcohol de éter) bii)

	Ejemplo de acuerdo con la invención 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Poliesterol 2	39	39	72	66,5
Polieterol 1	27,5			
Polieterol 4	5,5	5,5		5,5

ES 2 455 246 T3

(continuación)

	Ejemplo de acuerdo con la invención 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Polieterol 5		27,5		
T CPP	25	25	25	25
Agua	0,5	0,5	0,5	0,5
Estabilizante	2,5	2,5	2,5	2,5
Índice de OH de poliol	271	165	208	204
Ensayo de perno [N]				
2,5 min	47	19	30	34
3 min	61	23	38	43
4 min	80	30	55	58
5 min	97	37	67	69
6 min	108	42	73	82
7 min	119	46	84	88
Adherencia de peladura [N]	9,4	5,8	5,2	3,8

La Tabla 2 muestra que índices OH demasiado bajos del componente de poliol o la ausencia del poli (alcohol de éter) bii) influyen negativamente en la adherencia de peladura y el endurecimiento.

Tabla 3: Efecto de empleo de un poli (alcohol de éter) con funcionalidad baja e índice de hidroxilo bajo

	Ejemplo de acuerdo con la invención 1	Ejemplo Comparativo 5
Poliesterol 2	39	39
Polieterol 1	27,5	33
Polieterol 3		
Polieterol 4	5,5	
Polieterol 5		
T CPP	25	25
Agua	0,5	0,5
Estabilizante	2,5	2,5
Índice de OH de poliol	271	288
Determinación B2 [cm]		
1 <sup>er</sup> valor	11	12
2 <sup>o</sup> valor	9	13
3 <sup>er</sup> valor	10	12
4 <sup>o</sup> valor	11	14
B2 valor medio [cm]	10,25	12,75
Adherencia de peladura [N]	9,4	8,7

## ES 2 455 246 T3

La Tabla 3 muestra que el empleo de un poliéter de baja funcionalidad con un índice de hidroxilo bajo en el componente de polioliol mejora la resistencia a incendio y adherencia de peladura de la espuma.

Tabla 4: Efecto del uso de un poli (alcohol de éster) a base de ácido oleico

	Ejemplo de acuerdo con la invención 2	Ejemplo Comparativo 6
Poliesterol 1		39,5
Poliesterol 2	39	
Polieterol 1	22,5	27,5
Polieterol 3	5	5
Polieterol 4	5,5	
TCPP	25	25
Agua	0,5	0,5
Estabilizante	2,5	2,6
Determinación B2 [cm]		
1 <sup>er</sup> valor	12	12
2 <sup>o</sup> valor	12	13
3 <sup>er</sup> valor	10	13
4 <sup>o</sup> valor	11	12
Valor medio B2	11,25	12,5
Adherencia de peladura [N]	9,3	5,9

5 La Tabla 4 muestra que el uso de un éster a base de ácido oleico mejora claramente la adherencia. Además esta tabla muestra que el empleo de éster a base de ácido tereftálico mejora claramente el comportamiento al fuego.

Tabla 5: Efecto del empleo de un poli (alcohol de éter) iniciado con sorbitol

	Ejemplo de acuerdo con la invención 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 7
Poliesterol 2	39	39
Polieterol 1	27,5	
Polieterol 2		27,5
Polieterol 4	5,5	5,5
TCPP	25	25
Agua	0,5	0,5
Estabilizante	2,5	2,5
Índice de OH de polioliol	271	271
Ensayo de perno [N]		
2,5 min	47	50
3 min	61	65
4 min	80	84
5 min	97	99
8 min	108	115
7 min	119	116
Resistencia a la flexión [N/mm <sup>2</sup> ]	0,17	0,21

La Tabla 5 muestra que el empleo de uno iniciado con sorbitol en el componente de polirol mejora el endurecimiento así como resistencia a la flexión.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de plásticos celulares rígidos 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
- en presencia de agentes ignífugos d) **caracterizado porque** los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato b) contienen
- 10 - al menos un poli (alcohol de éster) aromático bi) producido mediante uso de al menos un ácido graso,  
- al menos un poli (alcohol de éter) bii) con una funcionalidad de 4 a 8 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 300 y 600 mg de KOH/g y  
- al menos un poli (alcohol de éter) biii) con una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 y menos de 300 mg de KOH/g, siendo la proporción en peso del componente bi) con respecto a la suma de los componentes bii) y biii) menor de 4 y mayor de 0,15.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el índice de hidroxilo del componente b) es de al menos 175 mg de KOH/g.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el índice de hidroxilo del componente b) es como máximo de 325 mg de KOH/g.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) presenta una funcionalidad de 2 a 3 y un índice de hidroxilo de 200 a 300 mg de KOH/g.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) se ha producido mediante el uso de ácidos carboxílicos aromáticos o sus anhídridos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) se ha producido mediante el uso de ácidos carboxílicos aromáticos o sus anhídridos, seleccionados del grupo que contiene ácido tereftálico, ácido ftálico y anhídrido de ácido ftálico.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) se ha producido mediante el uso de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) se ha producido mediante el uso de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, seleccionados del grupo que contiene poli (tereftalato de etileno) y tereftalato de dimetilo.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) se ha producido mediante el uso de ácido tereftálico.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) se ha producido mediante el uso de al menos el 50 % en peso, con respecto al peso del ácido carboxílico empleado, de ácido tereftálico.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poli (alcohol de éster) bi) contiene un contenido de componentes con una funcionalidad  $\geq 2,9$  de al menos 200 mmol/kg de poli (alcohol de éster).
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como agentes de expansión c) se emplean hidrocarburos.
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agente ignífugo d) se emplea en una cantidad del 10 al 55 % en peso con respecto al peso de la suma de los componentes b) y d).
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agente ignífugo no contiene ningún grupo reactivo con grupos isocianato.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agente ignífugo contiene átomos de fósforo en la molécula.
- 45 16. Plásticos celulares rígidos de poliuretano que se pueden producir de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.