

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 865**

51 Int. Cl.:

<b>F03D 1/06</b>	(2006.01)	<b>C08K 7/28</b>	(2006.01)
<b>B29D 99/00</b>	(2010.01)		
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/40</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/50</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)		
<b>C08K 7/14</b>	(2006.01)		
<b>C08K 7/22</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2011 E 11796944 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2646683**

54 Título: **Espumas nucleares de poliuretano para la fabricación de aspas, en particular para instalaciones de energía eólica**

30 Prioridad:

**01.12.2010 EP 10193263**

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

**18.11.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRISSOK, FRANK;  
BALBO BLOCK, MARCO;  
QIAN, ZHENYU;  
FREIDANK, DANIEL;  
SCHERZER, DIETRICH y  
MARTIN, INGRID**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 522 865 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

Espumas nucleares de poliuretano para la fabricación de aspas, en particular para instalaciones de energía eólica

La presente invención se refiere a una espuma de poliuretano reforzada con una densidad de más de 50 a 300 g/l, una resistencia a la compresión independiente de la densidad superior a  $7,5 \cdot 10^{-4}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, un módulo de elasticidad en compresión independiente de la densidad superior a  $1,7 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, una resistencia a la tracción independiente de la densidad superior a  $6,4 \cdot 10^{-4}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, un módulo de elasticidad en tracción independiente de la densidad superior a  $2,4 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, una resistencia a la flexión independiente de la densidad superior a  $1,25 \cdot 10^{-3}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup> y un módulo de elasticidad en flexión independiente de la densidad superior a  $1,75 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, que puede obtenerse mezclando (a) poliisocianatos con (b) compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes expansores que contienen agua y dado el caso (d) catalizador y (e) otros aditivos, dando una mezcla de reacción, y endureciendo la mezcla de reacción, en donde la mezcla de reacción que se va a endurecer contiene del 1 al 40 % en peso de microesferas huecas y/o se aplica a un agente de refuerzo poroso (f) que es capaz de formar redes bidimensionales o tridimensionales en la espuma de poliuretano, los compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) contienen polieteroles (b1), poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y dado el caso reticulantes (b4) y polieterdioles aromáticos (b5) y el componente (b) contiene una proporción de poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y polieterdioles aromáticos (b5) de al menos el 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b). Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de dichas espumas de poliuretano reforzadas y a su uso como espumas de refuerzo para elementos superficiales en el interior de aspas o alas, y como material de aislamiento para tanques de gas natural licuado.

Las espumas duras reforzadas a base de poliuretano son conocidas y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2010/066635 o WO 2008/083996. Estas espumas se usan, por ejemplo, como material de aislamiento para tanques de gas natural licuado, en particular en la superficie de tanques de gas natural licuado, también denominados tanques LNG. Los requerimientos de propiedades mecánicas para dichos materiales de aislamiento son altos, debido a que estos, además de la función de aislamiento, también cumplen una función de soporte para el tanque de gas natural licuado. A este respecto, son necesarios, sobre todo, una alta resistencia a la compresión, un módulo de elasticidad en compresión alto y una resistencia alta al cizallamiento. Aunque las espumas conocidas ya ofrecen propiedades muy buenas, se desea una mejora de estas propiedades, en particular de la elasticidad. De este modo pueden amortiguarse vibraciones como, por ejemplo, en caso de fuerte oleaje durante un transporte en tanques de gas natural licuado.

Para espumas duras con propiedades mecánicas muy buenas existen otros sectores de aplicación. Así, estas espumas se usan, por ejemplo, en aspas y alas, por ejemplo para aviones deportivos, tales como planeadores, o en aspas de rotores, por ejemplo para instalaciones de energía eólica. El material usado con más frecuencia actualmente para reforzar aspas y alas es madera de balsa, espuma a base de poli(cloruro de vinilo) reticulado y espuma a base de poli(tereftalato de etileno).

La desventaja de estos materiales que se usan para reforzar aspas y alas es que la madera de balsa como recurso natural tiene unas existencias limitadas y es cara, el procedimiento de fabricación de espuma a base de poli(cloruro de vinilo) reticulado es muy caro y debido al alto contenido en halógeno es perjudicial para el medio ambiente y las propiedades mecánicas de la espuma a base de poli(tereftalato de etileno) son susceptibles de mejora.

Además, se constata, en particular en la construcción de instalaciones de energía eólica, una tendencia creciente a construir instalaciones más grandes con aspas más largas. Para su fabricación se aplica habitualmente una capa de fibra de vidrio/resina reactiva de soporte a la espuma que se desea reforzar. Como resinas reactivas se usan, a este respecto, predominantemente resinas epoxi o resinas de poliéster. Estas resinas generan al reaccionar calor de reacción o deben calentarse.

Por las aspas, que se usan cada vez más grandes, aumentan los requerimientos mecánicos de estos sistemas de fibra de vidrio/resina reactiva de soporte como capa de cubierta. Para corresponder a estos requerimientos mecánicos, la mayor parte de las veces se aumenta el espesor de la capa de cubierta. Esto provoca que la temperatura necesaria para el endurecimiento aumente.

También se han realizado esfuerzos, en particular debido a las cifras de producción crecientes, para reducir los tiempos de fabricación y con ello de endurecimiento de las aspas y en particular de las capas de cubierta. Esto puede realizarse, por ejemplo, aumentando la temperatura de endurecimiento. En particular, las espumas a base de poli(cloruro de vinilo) reticulado que se van a reforzar pierden, no obstante, en caso de calentamiento a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas superiores a 75 °C, estabilidad mecánica de forma permanente.

Además, en particular en el caso de aspas de instalaciones de energía eólica, es esencial que estas muestren, en caso de cargas fuertes, comportamiento elástico y puedan combarse en una medida determinada. Lo mismo tiene validez para alas. Simultáneamente, las espumas de refuerzo deben poder resistir fuerzas de cizallamiento producidas por el combado.

Un factor esencial para una espuma de refuerzo en aspas o alas es su reducido peso. Así, en la punta de la paleta pueden alcanzarse velocidades de giro del orden de magnitud de 100 m/s, con lo que se generan unas fuerzas

radiales fuertes. Para mantener estas lo más reducidas posible, es deseable que la espuma de refuerzo presente un peso lo más reducido posible.

5 Era objetivo de la presente invención, por lo tanto, proporcionar una espuma con unas propiedades mecánicas muy buenas, tales como una resistencia a la tracción y a la flexión altas y unos módulos de resistencia a la tracción y a la flexión altos, así como una resistencia a la tracción superior a  $6,4 \cdot 10^{-4}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, un módulo de elasticidad en tracción superior a  $2,4 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, preferentemente  $3,0 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, una resistencia a la flexión superior a  $1,25 \cdot 10^{-3}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, preferentemente  $1,50 \cdot 10^{-3}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup> y un módulo de elasticidad en flexión superior a  $1,75 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, que puede obtenerse mezclando (a) poliisocianatos con (b) compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes expansores que contienen agua y dado el caso (d) catalizador y (e) otros aditivos, dando una mezcla de reacción, y endureciendo la mezcla de reacción, en donde la mezcla de reacción que se va a endurecer contiene del 1 al 40 % en peso de microesferas huecas y/o se aplica a un agente de refuerzo poroso (f) que es capaz de formar

10 El objetivo de la presente invención se logra mediante una espuma de poliuretano reforzada con una densidad de más de 50 a 300 g/l, una resistencia a la compresión independiente de la densidad superior a  $7,5 \cdot 10^{-4}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, un módulo de elasticidad en compresión independiente de la densidad superior a  $1,7 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, una resistencia a la tracción superior a  $6,4 \cdot 10^{-4}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, un módulo de elasticidad en tracción superior a  $2,4 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, preferentemente  $3,0 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, una resistencia a la flexión superior a  $1,25 \cdot 10^{-3}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, preferentemente  $1,50 \cdot 10^{-3}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup> y un módulo de elasticidad en flexión superior a  $1,75 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, que puede obtenerse mezclando (a) poliisocianatos con (b) compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes expansores que contienen agua y dado el caso (d) catalizador y (e) otros aditivos, dando una mezcla de reacción, y endureciendo la mezcla de reacción, en donde la mezcla de reacción que se va a endurecer contiene del 1 al 40 % en peso de microesferas huecas y/o se aplica a un agente de refuerzo poroso (f) que es capaz de formar redes bidimensionales o tridimensionales en la espuma de poliuretano, los compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) contienen polieteroles (b1), poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y dado el caso reticulantes (b4) y polieterdiores aromáticos (b5) y el componente (b) contiene una proporción de poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y polieterdiores aromáticos (b5) de al menos el 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b). Los valores de compresión y de tracción se miden en el marco de la presente divulgación tanto perpendicular como también paralelamente a la dirección de espumado y se indican en forma promediada espacialmente, calculada según  $(x \cdot y \cdot z)^{1/3}$ . Los valores de flexión y la resistencia al cizallamiento se miden y se indican siempre perpendicularmente a la dirección de espumado

A este respecto, por una espuma de poliuretano reforzada se entiende aquella en la que están presentes microesferas huecas y/o el agente de refuerzo (f) en forma de capas o capas y microesferas huecas. Alternativamente, puede estar presente un agente de refuerzo tridimensional que forma una red, dado el caso en combinación con microesferas huecas. Preferentemente, el agente de refuerzo está presente en forma de al menos dos capas, que están distribuidas de forma homogénea en la espuma y preferentemente están presentes perpendicularmente a la dirección de espumado. A este respecto, "distribuida de forma homogénea" significa que la distancia máxima entre dos capas adyacentes entre sí o de la capa superior de la cara superior de la espuma o de la capa inferior a la cara inferior de la espuma no se diferencia de la distancia mínima entre dos capas entre sí o de la capa superior de la cara superior de la espuma o de la capa inferior a la cara inferior de la espuma en más de un factor de 4, preferentemente en más de un factor de 2 y particularmente en más de un factor de 1,5.

Los agentes de refuerzo (f) pueden estar constituidos por fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de carbono o fibras de plástico conocidas, tales como, por ejemplo, esteras de fibra de vidrio. También es posible que los materiales de refuerzo estén constituidos por una combinación de estos materiales. Por lo tanto, un agente de refuerzo tridimensional puede estar constituido, por ejemplo, por dos esteras de fibra de vidrio que estén unidas por fibra de poliamida.

El agente de refuerzo en forma de capas se usa en cantidades de al menos 3,5 a 35 kg por m<sup>3</sup> de espuma, en función de la densidad de la espuma y del efecto de refuerzo deseado. Esta contiene, por ejemplo, en un cuerpo de espuma con una superficie de 1 m<sup>2</sup> y una altura de 3 cm y una densidad de espuma de 100 g/l, una capa de un agente de refuerzo con una densidad de 450 g/m<sup>2</sup>. A este respecto, un agente de refuerzo en forma de capa presenta también una extensión tridimensional. También son posibles combinaciones de microesferas huecas, agente de refuerzo en forma de capa y/o agente de refuerzo tridimensional.

La proporción de agente de refuerzo (f) y/o microesferas huecas es preferentemente del 1 al 40 por ciento en peso, en particular del 2-20 por ciento en peso, con respecto al peso total de la espuma de poliuretano dura incluido agente de refuerzo (f) y/o microesferas huecas.

La espuma dura reforzada usada en el sistema compuesto de poliuretano según la invención presenta una resistencia a la compresión independiente de la densidad según la norma DIN 53421/DIN EN ISO 604 superior a  $7,5 \cdot 10^{-4}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, un módulo de elasticidad en compresión independiente de la densidad superior a  $1,7 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, una resistencia a la tracción independiente de la densidad según la norma DIN 53292/DIN EN ISO 527-1 superior a  $6,4 \cdot 10^{-4}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, un módulo de elasticidad en tracción independiente de la densidad superior a  $2,4 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, preferentemente  $3,0 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>, una resistencia a la flexión independiente de la densidad según la norma DIN 53423 superior a  $1,25 \cdot 10^{-3}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, preferentemente  $1,50 \cdot 10^{-3}$  MPa (l/g)<sup>1,6</sup>, y un módulo de elasticidad en flexión independiente de la densidad superior a  $1,75 \cdot 10^{-2}$  MPa (l/g)<sup>1,7</sup>. Además, la espuma dura de poliuretano reforzada según la invención presenta preferentemente una resistencia al cizallamiento independiente de

la densidad superior a  $3,8 \cdot 10^{-4}$  MPa (L/g)<sup>1,6</sup> y de modo particularmente preferente  $5,5 \cdot 10^{-4}$  MPa (L/g)<sup>1,6</sup>. La resistencia a la compresión independiente de la densidad se calcula según resistencia a la compresión \* (densidad)<sup>-1,6</sup> y el módulo E en compresión independiente de la densidad según módulo E en compresión \* (densidad)<sup>-1,7</sup>. Esto significa para una espuma dura reforzada usada en el sistema compuesto de poliuretano según la invención, para una densidad de espuma de 100 g/l, una resistencia a la compresión de al menos 1,19 MPa, preferentemente al menos 1,2 MPa y un módulo E en compresión de al menos 42,7 MPa, preferentemente al menos 44 MPa, una resistencia a la tracción de al menos 1,0 MPa y un módulo E en compresión de al menos 60,3 MPa, preferentemente de al menos 75 MPa, una resistencia a la flexión de al menos 1,98 MPa, preferentemente de al menos 2,38 MPa y un módulo E en flexión de al menos 44 MPa. A este respecto, la espuma dura de poliuretano reforzada usada según la invención presenta una densidad de más de 50 g/l a 300 g/l, preferentemente de 80 g/l a 250 g/l, de modo particularmente preferente de 100 g/l a 220 g/l.

Además, las espumas duras reforzadas según la invención presentan preferentemente una temperatura de reblandecimiento superior a 100 °C, de modo particularmente preferente superior a 120 y particularmente superior a 140 °C. A este respecto, la temperatura de reblandecimiento es la temperatura en la que la espuma dura de poliuretano según la invención muestra su módulo de pérdida máximo G" en el análisis mecánico dinámico (DMA), según la norma DIN EN ISO 6721-2. A este respecto una temperatura de reblandecimiento alta posibilita la fabricación de elementos compuestos según la invención a temperatura más alta sin una modificación estructural en la espuma, que produce un empeoramiento drástico de las propiedades mecánicas.

Como isocianatos (a) pueden usarse todos los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y preferentemente aromáticos habituales que presenten una viscosidad inferior a 600 mPas, preferentemente inferior a 500 mPas y de modo particularmente preferente inferior a 350 mPas, medida a 25 °C. De modo particularmente preferente, como isocianatos se usan toluenodiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y mezclas de difenilmetanodiisocianato y homólogos polinucleares del difenilmetanodiisocianato, el polimetilfenilpoliisocianato. En particular, se usan mezclas de difenilmetanodiisocianato y polimetilfenilpoliisocianato (PMDI). Estos isocianatos particularmente preferentes pueden estar total o parcialmente modificados con grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y preferentemente uretano.

Además, como componente isocianato pueden usarse prepolímeros, así como mezclas de los isocianatos descritos anteriormente y prepolímeros. Estos prepolímeros se preparan a partir de los isocianatos descritos anteriormente, así como los poliéteres, poliésteres o ambos que se describen más adelante y presentan un contenido de NCO del 14 al 32 % en peso, preferentemente del 22 al 30 % en peso.

Como compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) pueden usarse todos los compuestos que presenten al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, tales como grupos OH, SH, NH y CH-ácidos. A este respecto, en el marco de la presente invención, el componente (b) presenta polieteroles (b1), poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y dado el caso reticulantes (b4) y/o polieterdioles aromáticos (b5), entendiéndose esto de modo que puedan estar contenidos reticulantes (b4) y polieterdioles (b5) independientemente entre sí.

Los polieteroles (b1) se obtienen según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo con la adición de al menos una molécula iniciadora que contenga de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos enlazados, en presencia de catalizadores. Como catalizadores pueden usarse hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de sodio y de potasio o alcoholatos alcalinos tales como metilato de sodio o etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio, o en caso de polimerización catiónica ácidos de Lewis tales como pentacloruro de antimonio, trifluoruro-eterato de boro o arcilla decoloradora como catalizadores. Además, pueden usarse como catalizadores también compuestos de cianuro bimetálico, denominados catalizadores de DMC, así como catalizadores basados en amina.

Preferentemente se usan como óxidos de alquileo uno o varios compuestos con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, en cada caso solos o en forma de mezclas y, preferentemente, óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno.

Como moléculas iniciadoras se consideran, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, derivados de azúcar tales como sacarosa, derivados de hexitol tales como sorbitol, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluenodiamina, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, así como otros alcoholes dihidroxílicos o polihidroxílicos o aminas monofuncionales o polifuncionales.

Preferentemente, los polieteroles (b1) presentan al menos un polieterol (b1 a) con un funcionalidad promedio de 3,5 o superior, preferentemente de 3,6 a 8 y, en particular, de 3,8 a 6 y una viscosidad a 25 °C de 15.000 mPas o inferior, preferentemente de 10.000 mPas o inferior. A este respecto, el peso molecular se encuentra preferentemente en un intervalo de 300 - 900 g/mol, preferentemente de 400 - 800 g/mol y particularmente de 450 - 750 g/mol. La proporción de polieteroles (b1 a) en el peso total del componente (b) es preferentemente del 20 al 50 % en peso, de modo particularmente preferente del 25 al 40 % en peso. A este respecto, el polieterol (b1) también puede contener del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso de un polieterol (b1 b) con un peso

molecular superior a 300 a 3000 g/mol, preferentemente de 400 a 2500 g/mol y particularmente de 400 a 1000 g/mol. Los polieteroles (b1 b) presentan, a este respecto, preferentemente una funcionalidad promedio de 1,8 a 3,0, de modo particularmente preferente de 1,95 a 2,2 y presentan preferentemente grupos OH secundarios.

5 Los poliesteralcoholes (b2) usados se preparan en su mayor parte mediante condensación de alcoholes polihidroxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol, 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 decabnodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, los isómeros de ácidos naftalendicarboxílicos o los anhídridos de los ácidos mencionados. Preferentemente, se usan diácidos aromáticos  
10 tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico, así como sus anhídridos como componente de ácido y etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y/o glicerina como componente de alcohol.

En otra forma de realización pueden usarse para la preparación de poliesterlacoholes (b2), en vez de los diácidos o sus anhídridos, también ésteres monoméricos correspondientes, tales como, por ejemplo, tereftalato de dimetilo o ésteres poliméricos, tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (PET).

15 Como otros materiales de partida en la preparación de los poliésteres pueden usarse también conjuntamente materiales hidrófobos. Los materiales hidrófobos son materiales insolubles en agua que contienen un resto orgánico no polar y que disponen de al menos un grupo reactivo, seleccionado de hidroxilo, ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico o mezclas de los mismos. El peso equivalente de los materiales hidrófobos se encuentra preferentemente entre 130 y 1000 g/mol. Pueden usarse, por ejemplo, ácidos grasos, tales como ácido esteárico,  
20 ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico, así como grasas y aceites, tales como, por ejemplo, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de coco, aceite de oliva o aceite de resina. Si los poliésteres contienen materiales hidrófobos, la proporción de los materiales hidrófobos en el contenido de monómeros total del poliesteralcohol es preferentemente del 1 al 30 % en moles, de modo particularmente preferente del 4 al 15 % en moles. Estos poliésteres que contienen materiales hidrófobos se denominan en adelante poliésteres hidrófobos. La proporción de poliésteres hidrófobos, con respecto al peso total de los poliesteroles (b2) es preferentemente del 0 al 80 % en peso, de modo particularmente preferente del 5 al 60 % en peso.

Los poliesteroles (b2) usados tienen preferentemente una funcionalidad promedio de 1,5 a 5, de modo particularmente preferente de 1,8 - 3,5 y particularmente de 1,9 a 2,2 y viscosidades a 25 °C preferentemente inferiores a 3000 mPas, de modo particularmente preferente inferiores a 2500 mPas. A este respecto, el peso molecular se encuentra preferentemente en un intervalo de 290 a 1.000 g/mol, preferentemente de 320 a 800 g/mol  
30 y particularmente de 340 a 650 g/mol.

En una forma de realización preferente, el componente (b) contiene al menos el 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b), de poliesteroles (b2). De modo muy particularmente preferente, los poliésteres (b2) contienen en este caso poliésteres hidrófobos.

35 Además, el compuesto con grupos reactivos frente a isocianatos (b) contiene agentes alargadores de cadena (b3) y dado el caso reticulantes (b4). Como agentes alargadores de cadena y/o reticulantes pueden usarse particularmente aminas y alcoholes difuncionales o trifuncionales, en particular dioles, trioles o ambos, en cada caso con pesos moleculares inferiores a 300 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol y particularmente de 60 a 250 g/mol. A este respecto, se habla en el caso de compuestos difuncionales de alargadores de cadena (b3) y en el caso de  
40 compuestos con funcionalidad superior de reticulantes (b4). Se consideran, por ejemplo, dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con 2 a 14, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, 1,2-, 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3-pentanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiclohexano, di- y trietilenglicol, di- y tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trioles y polioles superiores, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiclohexano, glicerina y trimetilolpropano, N, N, N', N'-tetraquis(2-hidroxipropil)etilendiamina, y poli(óxidos de alquileo) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/o 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras.

Preferentemente, la proporción de reticulantes (b4) en el peso total del componente (b) es del 0 al 40 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 30 % en peso. Particularmente, en la fabricación de espumas para el aislamiento de tanques de gas natural licuado se usa preferentemente del 0,5 al 8 % en peso y particularmente del 1  
50 al 5 % en peso de reticulantes, usándose como reticulante preferentemente glicerina.

El alargador de cadena (b3) presenta en promedio al menos el 30 %, preferentemente al menos el 40, de modo particularmente preferente al menos el 50 y particularmente al menos el 60 % de grupos OH secundarios. A este respecto, en el caso del alargador de cadena (b3) puede tratarse de compuestos solos o de mezclas. El alargador de cadena (b3) contiene preferentemente monopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y/o 2,3-butanodiol  
55 solos o dado el caso en mezclas entre sí o con otros alargadores de cadena. Así, en una forma de realización particularmente preferente se usa dipropilenglicol junto con un segundo alargador de cadena, por ejemplo 2,3-butanodiol, monopropilenglicol o dietilenglicol, como alargador de cadena (b3). Como reticulante (b4) se usa preferentemente 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxio-ciclohexano, glicerina, N,N,N',N'-tetraquis (2-hidroxipropil)etilendiamina y/o

trimetilolpropano. Preferentemente, como reticulante se usa glicerina o N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxipropil)etilendiamina, particularmente glicerina.

5 El polieterdiol aromático (b5) es un producto de alcoxilación de un diol aromático, preferentemente bisfenol A, y óxido de etileno y/o óxido de propileno. El polieterdiol aromático (b5) tiene, por lo tanto, una funcionalidad preferente de 2 y un peso molecular promedio en número superior a 300 g/mol, preferentemente superior a 300 a 600 g/mol.

El componente (b) presenta del 5 al 50 % en peso de alargadores de cadena (b3). Preferentemente, el componente (b) presenta del 8 al 50, de modo particularmente preferente del 10 al 30 % en peso de alargadores de cadena (b3).

10 A este respecto, es esencial según la invención que el componente (b) contenga una proporción de poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y polieteroles aromáticos (b5) de al menos el 50 % en peso, preferentemente del 50 al 80 % en peso, de modo particularmente preferente del 55 al 75 % en peso y particularmente del 60 al 70 % en peso, con respecto al peso total del componente (b). Como componentes (b1) a (b5) pueden usarse, a este respecto, en cada caso, compuestos solos o mezclas, estando cada uno de los compuestos usados dentro de la definición de (b1) a (b5).

15 Preferentemente, el componente (b) presenta al menos el 50 % en peso, de modo particularmente preferente al menos del 55 al 85 y particularmente del 60 al 75 % en peso de compuestos con dos o tres grupos reactivos frente a isocianatos. Estos compuestos con dos o tres grupos reactivos frente a isocianatos tienen preferentemente un peso molecular inferior a 2500 g/mol, preferentemente inferior a 1000 g/mol, particularmente inferior a 800 g/mol. Preferentemente, el peso molecular promedio en número de estos compuestos es como máximo de 500 g/mol, de modo particularmente de 150 a 450 g/mol y particularmente de 250 a 450 g/mol.

20 La proporción de polieteroles (b1), (b2), (b3) y dado el caso (b4) y (b5) en el compuesto con grupos reactivos frente a isocianatos (b) es preferentemente de al menos el 80 % en peso, de modo particularmente preferente de al menos el 90 % en peso y particularmente del 100 % en peso, con respecto al peso total del compuesto con grupos reactivos frente a isocianatos (b). Preferentemente, la funcionalidad total molar del componente (b) es inferior a 3,0, de modo particularmente preferente entre 2,0 y 2,9 y particularmente entre 2,4 y 2,8. El índice de OH promedio del  
25 componente (b) es preferentemente superior a 300 mg de KOH/g, de modo particularmente preferente entre 350 y 1000 mg de KOH/g y particularmente entre 400 y 600 mg de KOH/g.

Si se usan como isocianatos (a) prepolímeros de isocianato, se calcula el contenido de compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b), incluidos los compuestos usados para la preparación de prepolímeros de isocianato con grupos reactivos frente a isocianatos (b).

30 Como agente expansor (c) se usa un agente expansor que contiene agua. A este respecto, puede usarse agua sola o en combinación con otros agentes expansores. El contenido de agua en el agente expansor (c) es preferentemente superior al 40 % en peso, de modo particularmente preferente superior al 60 % en peso y de modo muy particularmente preferente superior al 80 % en peso, con respecto al peso total del agente expansor (c). En particular se usa agua como agente expansor solo. Si se usan con el agua otros agentes expansores, pueden  
35 usarse, por ejemplo, fluoroclorohidrocarburos, fluorohidrocarburos, hidrocarburos, ácidos y dióxido de carbono líquido o disuelto. Preferentemente, los agentes expansores (c) contienen menos del 50 % en peso, más preferentemente menos del 20 % en peso, de modo particularmente preferente menos del 10 % en peso y en particular el 0 % en peso, con respecto al peso total del agente expansor (c), de fluoroclorohidrocarburos, fluorohidrocarburos y/o hidrocarburos. En otra forma de realización puede usarse como agente expansor (c) una  
40 mezcla de agua y ácido fórmico y/o dióxido de carbono. Para poder dispersar el agente expansor más fácilmente en el componente de polioliol, puede mezclarse el agente expansor (c) con compuestos polares tales como dipropilenglicol.

Los agentes expansores (c) se usan en una cantidad tal que la densidad de la espuma de poliuretano dura, que se produce mediante la reacción de los componentes (a) a (e), incluido el agente de refuerzo (f) y/o microesferas  
45 huecas, se encuentre en un intervalo de más de 50 g/l a 300 g/l, preferentemente de 80 g/l a 250 g/l, de modo particularmente preferente de 100 g/l a 220 g/l. Si se refuerzan las espumas duras de poliuretano según la invención exclusivamente usando esferas huecas de vidrio, se usan los agentes expansores (c) en una cantidad tal que la densidad de la espuma de poliuretano dura, que se produce mediante la reacción de los componentes (a) a (e), incluidas microesferas huecas, se encuentre en un intervalo de más de 30 g/l a 250 g/l, preferentemente de 60 g/l a  
50 160 g/l, de modo particularmente preferente de 80 g/l a 110 g/l.

Como catalizadores (d) pueden usarse todos los compuestos que aceleren la reacción de isocianato y agua o la reacción de isocianato y polioliol. Dichos compuestos son conocidos y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.4.1. Estos contienen catalizadores basados en amina y catalizadores a base de compuestos organometálicos.

55 Como catalizadores a base de compuestos organometálicos pueden usarse, por ejemplo, compuestos de estaño orgánicos, tales como sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y

diacetato de dioctilestaño, así como carboxilatos de bismuto tales como neodecanoato de bismuto (II), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto o sales alcalinas de ácidos carboxílicos, tales como acetato de potasio o formiato de potasio.

5 Preferentemente como catalizador (d) se usa una mezcla que contiene al menos una amina terciaria. Estas aminas terciarias son habitualmente compuestos que también pueden portar grupos reactivos frente a isocianatos, tales como grupos OH, NH o NH<sub>2</sub>. Algunos de los catalizadores que se usan con más frecuencia son bis(2-dimetil-aminoetil)éter, N,N,N,N,N-pentametildietilentriamina, N,N,N-trietilamino-etoxietanol, dimetilciclohexilamina, dimetilbencilamina, trietil-amina, trietilendiamina, pentametildipropilentriamina, dimetiletanolamina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, tetrametilhexametilendiamina, tris-(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, dimetilaminopropilamina, N-etilmorfolina, diazabicycloundeceno y diazabicyclononas. En caso de que se desee una migración reducida de catalizadores de las espumas según la invención y/o una emisión reducida de compuestos de COV, también pueden usarse catalizadores incorporables. También se puede renunciar totalmente a los catalizadores.

15 Preferentemente, las microesferas huecas se seleccionan del grupo constituido por microesferas huecas termoplásticas, microesferas huecas de vidrio y microesferas huecas de vitrocerámica. Ejemplos de microesferas huecas de vidrio o de vitrocerámica son las microesferas huecas comercialmente disponibles Z-Lite W-1000 de Zeelan Industries y Scotchlite de 3M, así como CEL 300 y 650 de PQ Corporation.

20 Es preferente el uso de microesferas huecas termoplásticas. Las microesferas huecas termoplásticas usadas en el presente documento son conocidas por el experto y están comercialmente disponibles con las denominaciones comerciales Expancel (Akzo Nobel) de Schönox GmbH (Essen, Alemania). A este respecto, se trata de microesferas huecas cuya envoltura está constituida por un copolímero basado en acrílnitrilo y su espacio hueco está relleno por un gas expansor. Generalmente, las microesferas huecas sin expandir tienen un diámetro de 6 a 45 µm y una densidad de 1000 a 1300 g/l. Los gases expansores son típicamente hidrocarburos volátiles tales como, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano, isobuteno, isopentano, neopentano, ciclopropano, ciclobutano y ciclopentano. Siempre que sea necesario, estas esferas huecas también pueden fabricarse y rellenarse con cualquier otro disolvente de bajo punto de ebullición. Siempre que se calienten las microesferas huecas, el gas aumenta la presión interior, la capa polimérica se reblandece y el proceso de expansión comienza. Después de una expansión total, la microesfera hueca tiene un diámetro que es tres o cuatro veces el diámetro original y su volumen aumenta en más de cuatro veces con respecto a su volumen inicial. La densidad se encuentra después del proceso de expansión en 30 g/l. Las temperaturas de expansión se encuentran generalmente en el intervalo de 80 - 190 °C. Después de enfriarse, el plástico termoplástico se endurece de nuevo, de modo que se mantiene el volumen expandido.

30 Como agente de refuerzo (f) poroso capaz de formar en la espuma de poliuretano redes con forma de capa, es decir bidimensionales, o tridimensionales, pueden usarse todos los materiales que confieren a la espuma de poliuretano una estabilidad mecánica aún más elevada y están presentes en la espuma dura de poliuretano según la invención en forma de redes bidimensionales o tridimensionales. Un ejemplo de un agente de refuerzo que forma redes bidimensionales es una estera de fibra, por ejemplo una estera de fibra de vidrio, un ejemplo de un agente de refuerzo tridimensional son varias esteras de fibra reticuladas entre sí o fibras paralelas en haces (*rovings*), que preferentemente también están reticuladas entre sí. Los agentes de refuerzo se denominan en el marco de la presente invención porosos cuando la mezcla de reacción para la fabricación de la espuma de poliuretano puede difundirse en el agente de refuerzo y penetrar en el mismo y humectarlo totalmente. Los materiales que forman agentes de refuerzo tridimensionales, preferentemente fibras paralelas en haces (*rovings*) o bandas, se unen preferentemente entre sí, por ejemplo mediante entrelazamiento o ligadura. Para formar agentes de refuerzo tridimensionales también pueden ligarse entre sí varios agentes de refuerzo bidimensionales, tales como esteras de fibras. Además, como agentes de refuerzo tridimensionales pueden usarse cintas de fibra retorcidas o entrelazadas, tales como fibras trenzadas.

45 Dichos agentes de refuerzo (f) porosos que son capaces de formar redes en la espuma de poliuretano con forma de capa o tridimensionales son, por ejemplo, materiales tejidos o tejidos de punto a base de fibras. Ejemplos de agentes de refuerzo bidimensionales porosos usados con preferencia son esteras de fibra, tales como, por ejemplo, esteras de fibras de vidrio, fibras de aramida o fibras de carbono o esteras de fibras de plástico o bandas de estos materiales, preferentemente esteras de fibras de vidrio, por ejemplo Unifilo® U801 o U809 de la empresa Owens Corning Vetrotex. También pueden usarse esteras de fibras de vidrio paralelas en haces. La proporción del agente de refuerzo (f) es preferentemente del 1 al 40, preferentemente del 2 al 20 por ciento en peso, con respecto al peso total de los componentes (a) a (f).

50 Como otros aditivos (e) pueden usarse agentes ignífugos, plastificantes, estabilizantes de espuma, otras cargas y otros aditivos, tales como antioxidantes. Preferentemente se usan al menos agentes ignífugos o plastificantes.

60 Como agentes ignífugos pueden usarse, en general, los agentes ignífugos conocidos por el estado de la técnica. Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, éteres bromados (Ixol B 251), alcoholes bromados tales como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados tales como, por ejemplo, fosfato de tris-(2-cloretilo), fosfato de tris-(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y etilendifosfato de tetraquis-(2-cloretilo), o mezclas de los mismos.

Además de los fosfatos sustituidos con halógenos ya mencionados, también pueden usarse agentes ignífugos inorgánicos tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, grafito expandible (grafito expansible), hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, poli(fosfato de amonio) y sulfato de calcio o derivados de ácido cianúrico tales como melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos tales como polifosfatos de amonio y melamina, así como, dado el caso, almidón, para hacer ignífugas las espumas duras de poliuretano fabricadas según la invención.

Como otros agentes ignífugos líquidos exentos de halógenos pueden usarse etanofosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros.

Los agentes ignífugos se usan en el marco de la presente invención preferentemente en una cantidad del 0 al 25 % con respecto al peso total de los componentes (b) a (e).

Como plastificantes se pueden mencionar, por ejemplo, ésteres de ácidos policarboxílicos, preferentemente dicarboxílicos, con alcoholes monohidroxílicos. El componente de ácido de dichos ésteres puede derivarse, por ejemplo, de ácido succínico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido cítrico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetra- y/o hexahidroftálico, anhídrido de ácido endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico y/o ácidos grasos diméricos y/o triméricos tales como ácido oleico, dado el caso en mezcla como ácidos grasos monoméricos. El componente de alcohol de dichos ésteres puede derivarse, por ejemplo, de alcoholes alifáticos ramificados y/o no ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, los distintos isómeros del alcohol pentílico, alcohol hexílico, alcohol octílico (por ejemplo 2-etil-hexanol), alcohol nonílico, alcohol decílico, alcohol láurico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y/o de alcoholes grasos y cerosos de origen natural o que pueden obtenerse mediante hidrogenación de ácidos carboxílicos de origen natural. Como componente de alcohol se consideran también compuestos de hidroxilo cicloalifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ciclohexanol y sus homólogos, fenol, cresol, timol, carvacrol, alcohol bencílico y/o feniletanol. Como plastificantes también pueden usarse ésteres de ácidos monocarboxílicos con alcoholes dihidroxílicos, tales como esteralcoholes de texanol, por ejemplo diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TXIB) o dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; diésteres de oligoalquilenglicoles y ácidos alquilcarboxílicos, por ejemplo dihexanoato de trietilenglicol o diheptanoato de tetraetilenglicol y compuestos análogos.

Como plastificantes también se consideran ésteres de los alcoholes mencionados anteriormente con ácido fosfórico. Dado el caso, también pueden usarse ésteres de ácido fosfórico de alcoholes halogenados, tales como, por ejemplo, fosfato de tricloroetilo. En este último caso puede lograrse simultáneamente con el efecto de plastificante un efecto ignífugo. Naturalmente, también pueden usarse ésteres mixtos de los alcoholes y ácidos carboxílicos mencionados anteriormente.

Los plastificantes pueden ser también los denominados plastificantes poliméricos, por ejemplo, poliésteres de ácidos adípico, sebácico y/o ftálico.

Además, también pueden usarse ésteres de ácido alquilsulfónico del fenol, por ejemplo éster fenílico de ácido parafinsulfónico y sulfonamidas aromáticas, por ejemplo etiltoluenosulfonamida, como plastificantes. También pueden usarse como plastificantes poliéteres, por ejemplo trietilenglicoldimetiléter.

Preferentemente, el plastificante se usa en una cantidad del 0,1 al 15, de modo particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso, con respecto al peso total de los componentes b) a e). Mediante la adición de plastificante pueden mejorarse adicionalmente, a este respecto, las propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano dura, en particular a bajas temperaturas.

Se denominan estabilizantes de espuma a los materiales que promueven la formación de una estructura de celdas regular en la formación de espuma. Se pueden mencionar, por ejemplo: estabilizantes de espuma que contienen silicona, tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros organopolisiloxanos. También productos de alquilación de alcoholes grasos, oxoalcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquifenoles, alquilcresoles, alquilresorcina, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A, bisfenol A alquilado, poli(alcohol vinílico), así como también productos de alcoxilación de productos de condensación de formaldehído y alquilfenoles, formaldehído y dialquifenoles, formaldehído y alquilcresoles, formaldehído y alquilresorcina, formaldehído y anilina, formaldehído y toluidina, formaldehído y naftol, formaldehído y alquilnaftol, así como formaldehído y bisfenol A o mezclas de dos o más de estos estabilizantes de espuma.

Los estabilizantes de espuma se usan preferentemente en una cantidad del 0,5 al 4, de modo particularmente preferente del 1 al 3 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (e).

Como otras cargas, en particular cargas con efecto de refuerzo, se entiende las cargas orgánicas e inorgánicas habituales, conocidas de por sí. Por ejemplo, se pueden mencionar individualmente: cargas inorgánicas tales como minerales de silicatos, por ejemplo filosilicatos tales como antigorita, serpentina, hornblenda, anfíbol, crisotilo, talco; óxidos metálicos tales como caolín, óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de hierro; sales metálicas tales como creta, espato pesado y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc, así como vidrio y otros materiales. Se usan preferentemente caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de

bario y silicato de aluminio, así como minerales fibrosos naturales y sintéticos tales como wollastonita, fibras metálicas y en particular fibras de vidrio de distintas longitudes, que dado el caso pueden estar aprestadas. Como cargas orgánicas se consideran, por ejemplo: carbón, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster en base a ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y, en particular, fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse solas o en forma de mezclas y están presentes en la mezcla de reacción preferentemente en cantidades del 0 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 1 al 15 % en peso, con respecto al peso de los componentes (a) a (e). A este respecto, no se consideran los agentes de refuerzo (f) y/o las microesferas mencionados anteriormente, en el marco de la invención, como cargas y en el cálculo de las proporciones no se incluyen en el componente (e).

Otro objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de una espuma de poliuretano reforzada en el que se mezclan para dar una mezcla de reacción (a) poliisocianatos, (b) con compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes expansores que contienen agua, (d) una mezcla de catalizadores y dado el caso microesferas huecas y (e) otros aditivos, la mezcla de reacción se aplica sobre al menos un agente de refuerzo (f), se endurece, conteniendo los compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) polieteroles (b1), poliesteroles (b2) alargadores de cadena (b3) y dado el caso reticulantes (b4) y polieterdioles aromáticos (b5), y el componente (b) contiene una proporción de poliesteroles (b2) y de alargadores de cadena (b3) de al menos el 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b). Para el procedimiento según la invención se usan los materiales de partida descritos anteriormente. La mezcla de reacción de poliuretano, a este respecto, penetra preferentemente en el agente de refuerzo y humecta este de forma uniforme. La mezcla de reacción de poliuretano que se va a espumar produce entonces una distribución homogénea del agente de refuerzo en la espuma, orientándose, por ejemplo, las capas de un agente de refuerzo en forma de capas perpendicularmente a la dirección de espumado.

Preferentemente, la fabricación de la espuma de poliuretano dura según la invención se realiza en continuo sobre una cinta transportadora. Para ello se mezclan preferentemente los componentes (b) a (d) y dado el caso microesferas huecas de vidrio y (e) para dar un componente de polioli. Este se mezcla a continuación, preferentemente, en un dispositivo de mezclado de presión reducida, un dispositivo de mezclado de presión elevada a una presión reducida inferior a 100 hPa o una máquina de presión elevada con el componente de isocianato (a). Alternativamente, también pueden suministrarse los componentes (a) a (d) y dado el caso microesferas huecas y (e) en cada caso individualmente al dispositivo de mezclado. A continuación, la mezcla de reacción obtenida de este modo se aplica sobre el agente de refuerzo (f), preferentemente sobre esteras de fibras de vidrio, que preferentemente se desenrollan desde varias bobinas (por ejemplo 4-10, preferentemente 5, 6 o 7) en continuo sobre una cinta transportadora y allí se forma un número correspondiente de capas. A continuación, la espuma obtenida se endurece preferentemente sobre la cinta transportadora de modo que pueda cortarse en piezas sin provocar daños. Esto puede realizarse a temperaturas elevadas, por ejemplo haciendo pasar la espuma a través de un horno. Las piezas de espuma obtenidas, preferentemente, se almacenan posteriormente para obtener la resistencia mecánica completa.

Otro tipo de fabricación de espumas de poliuretano duras según la invención es el espumado discontinuo de las mezclas de reacción en un molde. El agente de refuerzo según la invención, a este respecto, puede introducirse antes de, o simultáneamente con, la mezcla de reacción en el molde.

A continuación, la espuma dura de poliuretano obtenida se corta en la forma necesaria para su procesamiento posterior.

Se hacen reaccionar isocianatos (a) y compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b), agentes de expansión que contienen agua (c) y dado el caso catalizadores (d) y otros aditivos (e) en una cantidad tal que el índice de isocianato se encuentre en el intervalo de 100 a 400, preferentemente de 100 - 200, de modo particularmente preferente de 100 - 150.

A este respecto, por índice de isocianato en el marco de la presente invención se entiende la relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato multiplicada por 100. Entre los grupos reactivos con isocianato están incluidos, a este respecto, todos los grupos reactivos con isocianato presentes en la mezcla de reacción, incluidos agentes expansores químicos, pero no los grupos isocianato mismos.

Es particularmente ventajoso que las mezclas de reacción según la invención se introduzcan rápidamente en el agente de refuerzo (f), favoreciendo con ello la distribución uniforme del agente de refuerzo (f) en la espuma dura de poliuretano obtenida. También es ventajoso un tiempo de arranque largo de las mezclas de reacción según la invención para un tiempo de reacción corto.

La espuma de poliuretano reforzada según la invención presenta unas propiedades mecánicas sobresalientes, tales como una resistencia a la compresión alta y un módulo de resistencia a la compresión alto, así como una resistencia a la tracción y a la flexión altas y unos módulos de resistencia a la tracción y a la flexión altos, así como una resistencia al cizallamiento alta con, además, una elasticidad alta y una densidad reducida. La espuma de

poliuretano reforzada según la invención presenta también un módulo de elasticidad en flexión alto y una resistencia a altas temperaturas elevada y puede fabricarse de modo sencillo e inocuo para el medio ambiente. También es posible una eliminación respetuosa con el medio ambiente de las espumas de poliuretano. Por lo tanto, una espuma de poliuretano puede degradarse mediante glicólisis para dar de nuevo sus compuestos de partida, que se pueden usar de nuevo como materias primas.

A este respecto, la espuma según la invención se usa preferentemente como espuma en el marco de un elemento estructural de tipo emparedado, cuyas capas de cubierta están constituidas preferentemente por resina reforzada con fibra. A este respecto, como resina puede usarse, por ejemplo, una resina de epóxido, de poliéster o de poliuretano, que habitualmente se lamina sobre la espuma de poliuretano. Alternativamente, la espuma de poliuretano según la invención puede adherirse también a una capa de cubierta de este tipo o fabricarse sobre la misma. A este respecto, puede usarse resina reforzada con fibra como molde o parte de un molde. Además de resinas reforzadas con fibra, las capas de cubierta también pueden estar constituidas por plásticos termoplásticos, materiales derivados de la madera o metal. A este respecto, la capa de cubierta rodea una parte de la espuma o la totalidad de la espuma. Si esta está rodeada por una capa de cubierta, la espuma según la invención puede rellenar una parte o la totalidad del espacio interior del elemento estructural de tipo emparedado. Se la espuma según la invención rellena solo una parte del elemento estructural de tipo emparedado, esta forma preferentemente una capa que se va a reforzar en el elemento estructural de tipo emparedado, representando el espacio restante del interior del elemento estructural de tipo emparedado preferentemente un espacio para gases sin rellenar.

La espuma de poliuretano reforzada según la invención, por lo tanto, puede usarse como espuma de refuerzo para aspas, por ejemplo aspas de rotor, y alas de aviones, en particular como espuma nuclear. A este respecto, las espumas nucleares son capas que se van a reforzar en una paleta o en un ala, que rellenan la totalidad del núcleo o en caso de aspas huecas forman una capa interior que se va a reforzar, que se encuentra por debajo del material de superficie, que está constituido, por ejemplo, por resinas de fibra de vidrio. Preferentemente, un elemento estructural de tipo emparedado según la invención se usa como aspa o ala. Otra posibilidad de uso de un elemento estructural de tipo emparedado es el uso como casco de embarcaciones.

Además, la espuma de poliuretano reforzada según la invención puede usarse como material aislante para tanques de gas natural licuado, en particular a bordo de barcos.

A continuación se explica la invención por medio de ejemplos.

Fabricación de espumas duras de poliuretano reforzadas (Variante 1):

Tabla 1:

	1	2	C1	C2	C3
Poliéster 1			40	40	40
Poliéster 2			25	25	25
Poliéster 3	28	28			
Poliéster 4	20	20			
Poliéster 1	37	17	25	25	25
Alargador de cadena 1	12	12	10	10	10
Diol aromático		20			
Agua	2	2	1,0	1,0	1,0
Catalizador 1			0,08	0,08	0,08
Estabilizante 1	1	1	1,5	1,5	1,5
Isocianato 1			126	126	126
Isocianato 2	142	152			
Esteras de fibra de vidrio en capas	0	0	0	7	
Esferas huecas de vidrio	17	8,2			8,0
Densidad de espuma en g/l	100	100	100	112	100
Resistencia a la compresión en MPa	1,42	1,39	0,91	1,15	0,84
Módulo E en compresión en MPa	52,1	43,6	24,8	43,1	23,4
Resistencia a la tracción en MPa	1,11	1,16	n.d.	n.d.	n.d.
Módulo E en tracción en MPa	63,4	62,4	n.d.	n.d.	n.d.
Resistencia a la flexión de 3 puntos en Mpa	2,03	2,11	1,62	1,91	n.d.
Módulo E en flexión de 3 puntos en MPa	55,1	51,2	n.d.	n.d.	n.d.

(continuación)

	1	2	C1	C2	C3
Resistencia al cizallamiento en MPa	0,62	0,69	0,83	0,79	0,41
<p>A este respecto se usaron los materiales de partida siguientes:</p> <p>Poliéter 1: poli(óxido de propileno) basado en sacarosa/glicerina, Fn = 4,5, peso molecular promedio en número = 515 g/mol, viscosidad = 8000 mPa*s a 25 °C</p> <p>Poliéter 2: polipropilenglicol, Fn = 2, peso molecular promedio en número = 1.100 g/mol, viscosidad = 150 mPa*s a 25 °C</p> <p>Poliéter 3: poli(óxido de propileno) basado en etilendiamina, Fn = 3,9, peso molecular promedio en número = 470 g/mol, viscosidad = 4975 mPa*s a 25 °C</p> <p>Poliéter 4: poli(óxido de propileno) basado en etilendiamina, Fn = 4,0, peso molecular promedio en número = 300 g/mol</p> <p>Poliéter 4: poli(óxido de propileno) basado en sorbitol, índice OH = 490 mg de KOH/g (Lupranol® 3422 de BASF SE)</p> <p>Poliéster 1: basado en anhídrido de ácido ftálico/dietilenglicol, Fn = 2, peso molecular promedio en número = 360 g/mol</p> <p>Poliéster 2: poliesterpoliol aromático, índice OH = 240 mg de KOH/g (Lupraphen® 8007 de BASF SE)</p> <p>Alargador de cadena 1: basado en propilenglicol, Fn = 2, peso molecular = 134 g/mol Diol aromático: Polieterpoliol iniciado con bisfenol-A a base de óxido de propileno, Fn = 2, peso molecular promedio en número 400 g/mol</p> <p>Alargador de cadena 2: basado en propilenglicol, Fn = 2, PM = 190 g/mol</p> <p>Alargador de cadena 3: dietilenglicol</p> <p>Catalizador 1: amina alifática terciaria</p> <p>Estabilizante 1: estabilizante que contienen silicona para espumas de poliuretano</p> <p>Isocianato 1: mezclas de difenilmetanodiisocianato y polimetilfenilpoliisocianato, viscosidad 200 mPa*s a 25 °C.</p> <p>Isocianato 2: un prepolímero de 95,2 partes de una mezcla de difenilmetanodiisocianato y polimetilfenilpoliisocianato y 4,8 partes de un poliesterol constituido por 1 parte de ácido adípico, 6 partes de ácido oleico y 2 partes de pentaeritritol; viscosidad 250 mPa*s a 25 °C.</p>					

Esteras de fibra de vidrio: esteras en continuo de fibra de vidrio, Unifilo® U809-450 de la empresa OwensCorningVetrotex

- 5 Esferas huecas de vidrio: esferas huecas de vidrio iM30K de la empresa 3M, con una densidad de 600 g/l y un diámetro medio de 15 µm

Fabricación de espumas duras de poliuretano reforzadas (Variante 2):

Tabla 2:

	C4	C5	3	C1	C2	C6	C7	C8
Poliéter 1	31	31	31	40	40	39		
Poliéter 2				25	25	24		
Poliéter 4							20	20
Poliéster 1	56	28	28	25	25	24		
Poliéster 2							40	40
Alargador de cadena 1	10	10	10	10	10	10		
Alargador de cadena 2		28	28					
Alargador de cadena 3							40	40
Glicerina	3	3	3			3		
Agua	1,4	1,45	1,45	1,0	1,0	1,05	1,6	
1,1,1,3,3-Pentafluoropropano	0	0	0	0	0	0	0	10
Catalizador 1	0,11	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,12	0,13
Estabilizante 1	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5	1,5	2	2
Isocianato 1	166	183	183	126	126	140	209	187
Esteras de fibra de vidrio en capas / proporción en peso de las esteras con respecto a todos los componentes (a) a (e)	0	0	7/12	0	7/12	0	0	0
Densidad de espuma en g/l	100	100	112	100	112	100	100	100
Resistencia a la compresión en MPa	1,03	0,94	1,24	0,91	1,15	0,80	0,95	0,99
Módulo E en compresión en MPa	27,7	26,6	48,2	24,8	43,1	22,4	26,4	25,4
Resistencia a la tracción en MPa	1,28	1,22	1,39	n.d.	n.d.	0,99	0,95	0,91
Módulo E en tracción en MPa	41,3	36,5	99,3	n.d.	n.d.	32,0	16,7	21,2
Resistencia a la flexión de 3 puntos en Mpa	n.d.	1,78	2,85	1,62	1,91	n.d.	n.d.	n.d.
Módulo E en flexión de 3 puntos en MPa	n.d.	23,8	47,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Resistencia al cizallamiento en MPa	1,02	0,94	0,90	0,83	0,79	0,87	0,81	0,82

Ambas tablas proporcionan la cantidad de materiales usados en porcentajes en peso. Para la fabricación de espumas duras según los ejemplos 1 a 3 y de los ejemplos comparativos 1 a 8 se agitaron los poliols usados según la tabla 1 o la tabla 2 con catalizadores, estabilizantes y agentes expansores, a continuación se mezclaron con isocianato y la mezcla de reacción se vertió en un recipiente con una base de 225 mm x 225 mm y allí se espumó. La cantidad de agua se eligió de modo que la espuma sin reforzar tuviera una densidad de espuma libre de 100 g/l. Las densidades de espuma indicadas en las tablas se refieren a la densidad total de la espuma de forma de dados, incluido el agente de refuerzo, en caso de usarlo. Para la fabricación de espumas duras reforzadas según el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 2 se vierte la mezcla de reacción en el mismo recipiente que ahora contenía, no obstante, varias capas de esteras de fibra de vidrio. La mezcla de reacción se introduce en las esteras y con la espuma creciente en el recipiente hincha las esteras y se distribuye homogéneamente a través de la altura de espuma total.

Para la fabricación de las espumas duras reforzadas según el ejemplo 1 y 2, así como el ejemplo comparativo 3, se agitaron las esferas huecas de vidrio con los poliols, catalizadores, estabilizantes y agentes expansores usados y, a continuación, se procedió como en los ejemplos comparativos 4 a 8 y el ejemplo comparativo 1. Para determinar las propiedades mecánicas se serraron probetas en forma de dados desde el interior de la espuma. En caso de que las probetas tuvieran una densidad desviada de 100 g/l, se calcularon los valores de los ensayos mecánicos a una densidad de 100 g/l.

Como se puede observar en la tabla 1 y en la tabla 2, las formulaciones según la invención conducen a la formación de espumas duras de poliuretano con unas propiedades mecánicas particularmente altas en comparación con las espumas duras resistentes a la compresión y al cizallamiento conocidas hasta la fecha. También sin el uso de agentes de refuerzo, estas espumas duras de poliuretano muestran ya propiedades mecánicas buenas, tal como se puede observar en el ejemplo comparativo 5. Esto se puede observar claramente, en particular, en comparación con los ejemplos comparativos C1 y C2, en los que una espuma según el ejemplo 1 del documento WO 2010/066635 se ha reajustado una vez con y una vez sin agente de refuerzo. El ejemplo comparativo C6 muestra una fórmula derivada según el documento WO 2010/066635, que contiene adicionalmente el agente de reticulación glicerina. Las propiedades mecánicas de esta espuma no reforzada son peores que las de una espuma no reforzada según el ejemplo comparativo 5. A este respecto, el procesamiento y la aplicación de la mezcla de reacción de poliuretano y el aspecto visual de la espuma según los ejemplos según la invención, como en los ejemplos comparativos C1 y C2 son muy buenos. Los ejemplos comparativos C7 y C8 muestran una espuma según el ejemplo 1 del documento EP 2236537, una vez con un agente expansor físico y una vez con el agente expansor agua. A este respecto, las propiedades mecánicas de una espuma no reforzada frente a una espuma no reforzada del ejemplo comparativo 5, en particular la resistencia a la tracción, el módulo E en tracción y la resistencia al cizallamiento, son claramente peores. También fracasaron los ensayos análogos al ejemplo 3 y el ejemplo comparativo C2 en fabricar una espuma de poliuretano reforzada, ya que la mezcla de reacción de poliuretano de los ensayos comparativos C7 y C8 no humecta suficientemente las esteras de fibra de vidrio, de modo que esta espuma en crecimiento no se distribuye uniformemente.

La tabla 3 muestra que una espuma dura de poliuretano reforzada según el ejemplo 1 presenta una resistencia a la deformación térmica mejorada frente a espumas de PVC y frente a espumas según el ejemplo comparativo 1.

Tabla 3:

Espuma	Espuma de PVC reticulada	Comparativo 1	Ejemplo 1
Temperatura de reblandecimiento [°C]	82 °C	123 °C	144 °C

## REIVINDICACIONES

1. Espuma de poliuretano reforzada con una densidad de más de 50 a 300 g/l, una resistencia a la compresión independiente de la densidad según la norma DIN 53421/DIN EN ISO 604 superior a  $7,5 \cdot 10^{-4}$  MPa  $(l/g)^{1,6}$ , un módulo de elasticidad en compresión independiente de la densidad superior a  $1,7 \cdot 10^{-2}$  MPa  $(l/g)^{1,7}$ , una resistencia a la tracción independiente de la densidad según la norma DIN 53292/DIN EN ISO 527-1 superior a  $6,4 \cdot 10^{-4}$  MPa  $(l/g)^{1,6}$ , un módulo de elasticidad en tracción independiente de la densidad superior a  $2,4 \cdot 10^{-2}$  MPa  $(l/g)^{1,7}$ , una resistencia a la flexión independiente de la densidad según la norma DIN 53423 superior a  $1,25 \cdot 10^{-3}$  MPa  $(l/g)^{1,6}$  y un módulo de elasticidad en flexión independiente de la densidad superior a  $1,75 \cdot 10^{-2}$  MPa  $(l/g)^{1,7}$ , midiéndose los valores de compresión y de tracción tanto perpendicularmente como también paralelamente a la dirección de espumado e indicándose en forma promediada espacialmente, calculada según  $(x \cdot y \cdot z)^{1/3}$ , y la resistencia a la flexión se mide perpendicularmente a la dirección de espumado, que puede obtenerse mezclando
- poliisocianatos con
  - compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos
  - agentes expansores que contienen agua y dado el caso
  - catalizador y
  - otros aditivos,
- dando una mezcla de reacción y endureciendo la mezcla de reacción, en donde la mezcla de reacción que se va a endurecer contiene del 1 al 40 % en peso de microesferas huecas y/o se aplica a un agente de refuerzo poroso (f) que es capaz de formar redes bidimensionales o tridimensionales en la espuma de poliuretano, los compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) comprenden polieteroles (b1), poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y dado el caso reticulantes (b4) y polieterdioles aromáticos (b5) y el componente (b) contiene una proporción de poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y polieterdioles aromáticos (b5) de al menos el 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b), y como alargadores de cadena (b3) se usan dioles que contienen al menos el 30 % de grupos OH secundarios y la proporción de alargadores de cadena (b3), con respecto al peso total del componente (b), es del 5 al 50 % en peso.
2. Espuma de poliuretano reforzada según la reivindicación 1, **caracterizada porque** al menos el 50 % en peso del componente (b) son compuestos con dos o tres grupos reactivos frente a isocianatos.
3. Espuma de poliuretano reforzada según la reivindicación 2, **caracterizada porque** el peso molecular de los compuestos con dos o tres grupos reactivos frente a isocianatos es inferior a 2500 g/mol.
4. Espuma de poliuretano reforzada según la reivindicación 2 o 3, **caracterizada porque** el peso molecular promedio en número de los compuestos con dos o tres grupos reactivos frente a isocianatos es inferior a 500 g/mol.
5. Espuma de poliuretano reforzada según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) contienen al menos el 50 % en peso de compuestos con dos grupos reactivos frente a isocianatos y un peso molecular inferior a 2500 g/mol, con respecto al peso total del componente (b).
6. Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la proporción de poliesteroles (b2) es de al menos el 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b).
7. Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** los poliesteroles (b2) contienen poliesteroles hidrófobos.
8. Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** la proporción de reticulantes (b4) es del 1 al 30 % en peso, con respecto al peso total del componente (b).
9. Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la proporción de alargadores de cadena (b3) es del 8 al 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b), y porque la proporción de reticulantes (b4) es del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso total del componente (b).
10. Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** la funcionalidad media del componente (b) es inferior a 3,0.
11. Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** los polieteroles (b1) presentan una funcionalidad media de 3,6 a 8.
12. Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el agente de refuerzo (f) son esteras de fibra de vidrio.

**13.** Espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el agente de refuerzo (f) son microesferas huecas.

**14.** Procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano reforzada, en el que se mezclan

a) poliisocianatos con

5 b) compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos

c) agentes expansores que contienen agua y dado el caso

d) catalizador y

e) otros aditivos,

10 dando una mezcla de reacción y se endurece la mezcla de reacción, en el que la mezcla de reacción que se va a endurecer contiene del 1 al 40 % en peso de microesferas huecas y/o se aplica a un agente de refuerzo poroso (f) que es capaz de formar redes bidimensionales o tridimensionales en la espuma de poliuretano, los compuestos con grupos reactivos frente a isocianatos (b) comprenden polieteroles (b1), poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y dado el caso reticulantes (b4) y polieterdioles aromáticos (b5), en el que el componente (b) contiene una  
15 proporción de poliesteroles (b2), alargadores de cadena (b3) y polieterdioles aromáticos (b5) de al menos el 50 % en peso, con respecto al peso total del componente (b), y como alargadores de cadena (b3) se usan dioles que contienen al menos el 30 % de grupos OH secundarios y la proporción de alargadores de cadena (b3), con respecto al peso total del componente (b), es del 5 al 50 % en peso.

**15.** Uso de una espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 13, en un elemento estructural de tipo emparedado.

20 **16.** Uso de una espuma de poliuretano reforzada según una de las reivindicaciones 1 a 13 como espuma de refuerzo en aspas y alas o como material de aislamiento para tanques de gas natural licuado.

**17.** Uso según la reivindicación 16, siendo las aspas palas de rotor de una instalación de energía eólica.