

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 501**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2011 E 11714995 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2563833**

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

30 Prioridad:

26.04.2010 EP 10161044

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

26.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRICKE, MARC;
SCHÜTTE, MARKUS;
ZARBAKSH, SIRUS y
KLASSEN, JOHANN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 536 501 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato en presencia de agentes propelentes.

Las espumas rígidas de poliuretano son conocidas desde hace tiempo y se usan sobre todo para el aislamiento frente a calor y frío, por ejemplo, en refrigeradores, en termos de agua, en conductos de agua caliente o en la construcción, por ejemplo, en elementos sándwich. Se encuentra una revisión resumida de la preparación y aplicación de espumas rígidas basadas en isocianato, por ejemplo, en *Kunststoff-Handbuch*, tomo 7, Polyurethane, 1ª edición 1966, editado por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, y 2ª edición 1983, editado por Dr. Günter Oertel, y 3ª edición 1993, editado por Dr. Günter Oertel, editorial Carl Hanser, Munich, Viena.

Como agentes propelentes para la preparación de espumas rígidas de poliuretano se usaron en el pasado en la mayor parte de los casos fluorocloroalcanos (FCKW), preferiblemente triclorofluorometano. Sin embargo es desventajoso en estos gases propelentes el impacto ambiental.

Con alternativa a los FCKW se usan casi siempre hidrocarburos, preferiblemente pentano. De este modo el documento EP-A-421 269 describe el uso de ciclopentano y/o ciclohexano, dado el caso en mezcla con otros hidrocarburos como agentes propelentes.

Estos agentes propelentes se diferencian sin embargo en distintos aspectos de los agentes propelentes halogenados. De este modo estos son poco compatibles con los constituyentes restantes de sistemas de poliuretano. Esto conduce a una rápida disgregación de los componentes que contienen el agente propelente.

Un criterio adicional esencial para el procesamiento de espumas rígidas de poliuretano es la viscosidad de sustancias de uso líquidas. Esta presenta influencia directa sobre el comportamiento de fluencia de los componentes de partida. Además los componentes de muy alta viscosidad son difícilmente bombeables.

Con capacidad de fluencia de la espuma se entiende a este respecto el comportamiento de fluencia de la mezcla que reacciona de poliisocianato y el compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. La determinación de la capacidad de fluencia se realiza en la mayor parte de los casos determinando el tramo que recorre una cantidad definida de la mezcla de reacción. Esto puede realizarse caracterizando la mezcla de reacción en un tubo flexible de lámina de plástico, designado en adelante como ensayo de tubo, o incorporándola a un molde longitudinal normalizado, por ejemplo, un denominado *Boschlanze*, y se determina la longitud del cuerpo de moldeo que se genera de este modo. La capacidad de fluencia juega un gran papel en espumaciones de cavidades como se realiza de forma particular en la fabricación de equipos de refrigeración.

Un componente de uso usado frecuentemente para la preparación de espumas rígidas de poliuretano son polieteralcoholes que se preparan mediante adición de óxidos de alquileo en aminas aromáticas. Estos polieteralcoholes reducen la conductividad térmica de las espumas y pueden mejorar la compatibilidad con los agentes propelentes. Como aminas aromáticas se usan preferiblemente metilendianilina (MDA), que se presenta en la mayor parte de los casos en mezcla con sus productos de condensación de alta nuclearidad, (PMDA) y toluidendiamina (TDA). Con TDA se han designado los orto-isómeros, frecuentemente como TDA vicinal, de gran relevancia industrial.

Los polieteralcoholes preparados con uso de aminas aromáticas presentan frecuentemente una viscosidad muy alta.

Para superar esta desventaja y mantener las viscosidades de tales polioles bajas es habitual por tanto seleccionar el índice de hidroxilo de tales polioles no demasiado alto. Preferiblemente los índices de hidroxilo de polioles se encuentran por debajo de 400 mg de KOH/g.

Una posibilidad adicional de reducción de la viscosidad consiste en el uso conjunto de óxido de etileno para la degradación de la cadena de poliéter. Con ello se puede aumentar el índice de hidroxilo de polioles.

El documento US 4209609 describe la preparación de TDA-polioles en el intervalo de índice de hidroxilo de 400-630 mg de KOH/g, que se preparan de modo que se hace reaccionar TDA en primer lugar con aproximadamente 4 moles de óxido de etileno y a continuación con óxido de propileno. Estos TDA-polioles muestran algunas ventajas (por ejemplo, bajo índice de conductividad térmica). Se describen otros procedimientos de preparación en el documento DE 4232970 A1 y US 4562290. La preparación catalizada con amina de TDA-polioles, a los que se adicionan en primer lugar de 2 a 5 mol de óxido de etileno y luego óxido de propileno, se describe en los documentos EP 0318784 B1 y DE 3740634.

En los documentos EP 0318784 B1 y DE 3740634 se describe la preparación de polioles basados en TDA, en la que en primer lugar se adicionan al TDA de 2 a 5 mol de óxido de etileno y luego óxido de propileno, usándose como catalizadores aminas.

Mediante el óxido de etileno en la cadena se reduce en concreto la viscosidad de polieteralcoholes, sin embargo la compatibilidad se empeora con los hidrocarburos usados como agentes propelentes. Además el óxido de etileno en la cadena conduce a un aumento de la hidrofilia.

5 El documento US 4391728 describe la preparación de polioles de TDA de baja viscosidad mediante catálisis por KOH y a temperaturas superiores a 140 °C. Como óxido de alquileno se usa exclusivamente óxido de propileno. Para la reacción son necesarios al menos 0,8 % en peso de hidróxido de metal alcalino como catalizador. Con el uso de cantidades elevadas de hidróxidos de metal alcalino como catalizador es necesario un procesamiento costoso. Además se puede llegar con la catálisis a que no reaccionen todos los átomos de hidrógeno del TDA, lo que puede conducir a problemas en la preparación de espumas.

10 Fue el objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano con uso de polioles basados en aminas aromáticas, de forma particular TDA, que presenten una buena compatibilidad con los hidrocarburos usados como agente propelente, una baja viscosidad de los componentes de partida líquidos y buenas propiedades de procesamiento y espuma.

15 El objetivo se pudo conseguir de forma sorprendente mediante el uso de polieteralcoholes basados en aminas aromáticas, que se prepararon mediante la adición de óxido de propileno en aminas aromáticas con uso de aminas como catalizadores.

En consecuencia es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de poliuretanos, preferiblemente de espumas de poliuretano, de forma particular espumas rígidas de poliuretano, mediante reacción de

a) poliisocianatos con

20 b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato,

caracterizado porque los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b) contienen al menos un polieteralcohol b1), que se preparó mediante reacción de una amina aromática b1a) con óxido de propileno con uso de una amina b1b) distinta de b1a) como catalizador, usándose como óxido de alquileno para la preparación del polieteralcohol b1) además de óxido de propileno, de 0 a 10 % referido al peso de óxidos de alquileno, de óxido de etileno.

25 Como aminas aromáticas b1a) se pueden usar en la preparación de polieteralcoholes b1) principalmente todas las aminas aromáticas conocidas con al menos uno, preferiblemente al menos dos y con especial preferencia dos grupos aminos. Los grupos amino se tratan normalmente de grupos amino primarios.

30 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se usan las aminas aromáticas b1a) seleccionadas del grupo que contiene anilina, TDA, MDA y PMDA, con especial preferencia del grupo que contiene TDA y PMDA. De forma particular se usa TDA.

Con el uso de TDA se pueden usar entre sí todos los isómeros solos o en mezclas discretionales. De forma particular se pueden usar 2,4-TDA, 2,6-TDA, mezclas de 2,4-TDA y 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4-TDA, mezclas de 3,4-TDA y 2,3-TDA, así como mezclas de todos los isómeros citados.

35 2,3-TDA y 3,4-TDA se designan frecuentemente como orto-TDA o como TDA vicinal. El TDA pueden ser exclusivamente TDA vicinal. En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención el TDA se compone de al menos 90 % en peso, con especial preferencia en al menos 95 % en peso y de forma particular en al menos 99 % en peso, referido respectivamente al peso del TDA, de TDA vicinal.

40 Como óxido de alquileno se usa preferiblemente de forma exclusiva óxido de propileno. Puede ser ventajoso para aplicaciones individuales usar conjuntamente una pequeña cantidad de óxido de etileno. Para evitar las desventajas anteriormente indicadas no debería superarse la proporción de óxido de etileno del 10 % en peso. Preferiblemente el contenido en óxido de etileno en esta forma de realización se encuentra entre más de cero y 10 % en peso, con especial preferencia entre más de cero y 5 % en peso y de forma particular entre cero y 2 % en peso, referido respectivamente al peso de óxidos de alquileno b).

45 Como catalizadores para la preparación de polieteralcoholes b1) se usan, como se describe, aminas b1b). Se entiende que las aminas b1b) usadas como catalizadores no las usadas como sustancia de partida, son aminas b1a) aromáticas descritas con mayor detalle anteriormente. Con sustancia de partida se entienden en adelante los compuestos que presentan átomos de hidrógeno reactivos frente a óxidos de alquileno.

50 Como aminas b1b) en el sentido de la presente invención son válidos todos los productos de sustitución del amoniaco, en los que se reemplaza al menos un átomo de hidrógeno con restos alquilo y/o arilo.

En una forma de realización de la invención las aminas b1b) son aminas alifáticas. Las aminas alifáticas pueden contener grupos amino primarios, secundarios o terciarios. Las aminas alifáticas son con especial preferencia aminas terciarias como trialkilaminas o dimetilalkilaminas. Como aminas son válidas también aminoalcoholes.

En una forma de realización adicional de la invención la amina b1b) es una amina aromática distinta de b1a), por ejemplo dimetilalanilina.

5 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede tratarse las aminas b1b) de compuestos heterocíclicos aromáticos con al menos uno, preferiblemente al menos dos átomos de nitrógeno en el anillo.

10 Preferiblemente las aminas b1b) usadas como catalizador se seleccionan del grupo que contiene trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N'-dimetiletanolamina, N,N'-dimetilciclohexilamina, di- metiletilamina, dimetilbutilamina, N,N'-dimetilalanilina, 4-dimetilaminopyridina, N,N'-dimetilbencilamina, piridina, imidazol, N- metilimidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 1- hidroxipropilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4- metilimidazol, N-fenilimidazol, 2-fenilimidazol, 4- fenilimidazol, guanidina, guanidina alquilada, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno, 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

Las aminas b1b) se pueden usar solas o en mezclas discretionales entre sí.

En una forma de realización preferida de la invención el catalizador b1b) es dimetiletanolamina.

15 En una forma de realización preferida de la invención el catalizador b1b) es un imidazol, con especial preferencia imidazol.

La amina b1b) se usa a este respecto preferiblemente en una cantidad de 0,1-1,0 % en masa referido al peso de todos los componentes individuales para la preparación del polieteralcohol b1). Esta cantidad se prefiere especialmente con el uso de aminas alifáticas.

20 Los compuestos heterocíclicos, de forma particular los imidazoles, se usan preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en masa referido al peso de todos los componentes individuales para la preparación del polieteralcohol.

Las aminas b1b) usadas como catalizador para la preparación de polieteralcoholes b1) se pueden añadir al comienzo de la reacción. A este respecto se puede añadir el catalizador b1b) antes de la adición de los óxidos de alquileno o, menos preferiblemente, al mismo tiempo con el tipo de dosificación de óxidos de alquileno.

25 En una forma de realización especialmente preferida de la invención puede realizarse al comienzo de la reacción la adición de óxidos de alquileno de forma no catalizada y se añade al catalizador durante la reacción. Preferiblemente se realiza la adición del catalizador en esta forma de realización tras la dosificación de hasta 3,4 mol de óxido de propileno por mol de amina aromática a) con especial preferencia de hasta 3,0 mol de óxido de propileno por mol de amina aromática b1a).

30 La reacción de aminas con el óxido de alquileno se realiza según procedimientos habituales y descritos por ejemplo en el documento EP 318 784. Como se ha descrito se puede añadir al catalizador b1b) antes de la reacción, simultáneamente con el inicio de la dosificación de óxidos de alquileno o durante la reacción. Antes de la dosificación de óxidos de alquileno se puede destilar la mezcla iniciadora, preferiblemente a una presión de 1 a 100 kPa (0,01 a 1 bar) y a una temperatura de 25-150 °C.

35 Las aminas aromáticas usadas como sustancia de partida b1a) se pueden usar en una forma de realización preferida de la invención como sustancia de partida individual.

40 En una forma de realización adicional de la invención se pueden usar las aminas aromáticas b1a) en combinación con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b1c). Los compuestos b1c) se tratan preferiblemente de alcoholes o de aminoalcoholes distintos de b1b) con un peso molecular de 40-400 g/mol de forma particular de 60-120 g/mol y de 1 a 8, preferiblemente de 2 a 3 grupo hidroxilo. Los compuestos b1c) se designan a continuación también como co-iniciadores.

Preferiblemente el compuesto b1c) se selecciona del grupo que contiene agua, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina y trietanolamina. Los compuestos citados se pueden usar también en forma de sus productos de reacción con óxidos de alquileno con un peso molecular de hasta 800 g/mol.

45 El uso de compuestos b1c) se realiza preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, referido al peso de los compuestos iniciadores.

50 La adición de los óxidos de alquileno se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 90 150 °C y a una presión entre 10 y 800 kPa (0,1 a 8 bar). A la dosificación de óxidos de alquileno sigue normalmente una fase de post-reacción para completar lo más posible la reacción de óxidos de alquileno. El alcohol de poliéter bruto así obtenido se libera mediante destilación, preferiblemente a vacío, del óxido de alquileno no reaccionado y de compuestos volátiles.

ES 2 536 501 T3

- 5 Los polieteralcoholes preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferiblemente un índice de hidroxilo en el intervalo entre 200 y 800 mg KOH/g, con especial preferencia de 350 a 500 mg KOH/g y de forma particular de 350 a 450 mg KOH/g. Debido a su baja viscosidad los sistemas de poliuretano preparados con uso de polieteralcoholes b1) presentan una buena compatibilidad, de forma particular una buena capacidad de fluencia.
- Estos son compatibles con agentes propelentes, de forma particular con agentes propelentes basados en hidrocarburos, y presentan una buena estabilidad al almacenamiento. También se aumenta la compatibilidad con el componente isocianato. De forma sorprendente se acortó también el tiempo de desmoldeo de las espumas.
- 10 La reacción de las aminas, de forma particular de TDA, es cuantitativa con los óxidos de alquileo, sin que se prácticamente se encuentre que quede en los polieteralcoholes b1) amina libre.
- Entre las sustancias de partida usadas para el procedimiento de acuerdo con la invención se cuentan en particular con las siguientes:
- Como poliisocianatos orgánicos a) se tienen en cuenta preferiblemente isocianatos polivalentes aromáticos.
- 15 De forma particular son de citar, a modo de ejemplo: 2,4- y 2,6-toluileno-diisocianato (TDI) y las mezclas isoméricas correspondientes, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianato (MDI) y las mezclas isoméricas correspondientes, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano-diisocianatos y en la preparación de espumas rígidas de poliuretano de forma particular mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianatos y polifenil-polimetileno-poliisocianatos (MDI bruto).
- Los polieteralcoholes b1) se usan normalmente en mezcla con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato.
- 20 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato que se pueden usar junto con los polieteralcoholes bi) usados de acuerdo con la invención, se tienen en cuenta de forma particular polieteralcoholes y poliesteralcoholes con índices de OH en el intervalo de 100 a 1200 mg de KOH/g.
- Los poliesteralcoholes usados junto con los polieteralcoholes b1) se preparan en su mayor parte mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalindicarboxílicos isoméricos.
- 25 Los polieteralcoholes usados junto con los polieteralcoholes bi) usados de acuerdo con la invención presentan casi siempre una funcionalidad entre 2 y 8, de forma particular 3 a 8.
- De forma particular se tienen en cuenta además de los polieteralcoholes b1) polieteralcoholes que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de catalizadores, preferiblemente de hidróxidos alcalinos o aminas.
- 35 Como óxidos de alquileo se usan mayormente óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, preferiblemente óxido de etileno y/o óxido de propileno y de forma particular óxido de 1,2-propileno puro.
- Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta de forma particular compuestos con al menos 2, preferiblemente 3 a 8 grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula.
- 40 Como moléculas iniciadoras con al menos 2, preferiblemente 3 a 8 grupos hidroxilo en la molécula se usan preferiblemente trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, aceite de ricino, compuestos de azúcar como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihidroxílicos, resoles como, por ejemplo, productos de condensación de oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de manitol de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina. Las sustancias iniciadoras se pueden usar individualmente o en forma de mezclas.
- Los polieteralcoholes poseen una funcionalidad preferiblemente de 3 a 8 y un índice de hidroxilo preferiblemente de 100 mg de KOH/g a 1200 mg de KOH/g y de forma particular de 120 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.
- 45 Mediante el uso de polioles difuncionales, por ejemplo, polietilenglicoles y/o polipropilenglicoles, con un peso molecular en el intervalo entre 500 a 1500 en el componente polioli se puede ajustar la viscosidad del componente polioli.
- La proporción de polieteralcoholes b1) en el componente b) es preferiblemente de al menos 5 % en peso, con especial preferencia al menos 10 % en peso, de forma particular al menos 20 % en peso, y como máximo 60 % en peso, preferiblemente como máximo 40 % en peso, y de forma particular como máximo 30 % en peso.
- 50 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención el componente b) contiene además del polieteralcohol b1) también un polieteralcohol b2) b2) con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 350

- 5 y 600 mg de KOH/g y una funcionalidad en el intervalo entre 4 y 8. El polieteralcohol b2) se prepara preferiblemente mediante adición de óxido de propileno en al menos una sustancia iniciador que contiene un azúcar. Como azúcar se usa preferiblemente sacarosa y/o sorbitol, preferiblemente sacarosa. Normalmente la sustancia iniciadora contiene al menos un alcohol líquido a temperatura ambiente, preferiblemente seleccionado del grupo que contiene etilenglicol, propilenglicol y glicerina, de forma particular glicerina. La preparación del polieteralcohol b2) se realiza normalmente en presencia de un catalizador básico, mayormente un hidróxido alcalino, o una amina. En una forma de realización preferida de la invención se usa como catalizador una amina como se describió anteriormente en el grupo b1b). Si se usa un polieteralcohol b2) se encuentra presente preferiblemente en una cantidad de 50 a 60 % en peso, referido al componente b).
- 10 En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el componente b) contiene un polieteralcohol b3) con una funcionalidad de 2 a 3 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 y 300 mg de KOH/g. El polieteralcohol b3) se prepara preferiblemente mediante adición de óxidos de alquileo en dioles, como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y/o en glicerina, trimetilolpropano o TDA. Si se usa un polieteralcohol b3) este se encuentra presente preferiblemente en una cantidad de 10 a 30 % en peso, referido al componente b).
- 15 En una forma de realización especialmente preferida de la invención el componente b) contiene además del polieteralcohol b1) al menos un polieteralcohol b2) y al menos un polieteralcohol b3) en las cantidades anteriormente indicadas.
- 20 En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el componente b) contiene al menos un poliesteralcohol b4). Este presenta preferiblemente un índice de hidroxilo en el intervalo entre 200 y 350 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2 a 3. Preferiblemente se prepara el poliesteralcohol b4) con uso de ácidos carboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido tereftálico o anhídrido de ácido ftálico. En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara el poliesteralcohol b4) con uso de poli(tereftalatos de alquileo). El poliesteralcohol b4) se usa preferiblemente en una cantidad de 20-40 % en peso, referido al componente b).
- 25 Normalmente el componente b) contiene además del polieteralcohol b1) los polieteralcoholes b2) y/o b3) o contiene al menos un poliesteralcohol b4).
- 30 A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno b) reactivos frente a isocianato pertenecen también los alargadores de cadena y reticulantes dado el caso usados. Las espumas rígidas de poliuretano se pueden preparar sin o con uso conjunto de alargadores de cadena y/o agentes reticulantes. Para la modificación de las propiedades mecánicas se puede evidenciar ventajoso la adición de agentes alargadores de cadena difuncionales, agentes de ramificación trifuncionales y superiores o dado el caso también mezclas de los mismos. Como agentes alargadores de cadena y/o agentes de ramificación se usan preferiblemente alcanolaminas y de forma particular dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferiblemente de 60 a 300.
- 35 Se usan de forma conveniente agentes alargadores de cadena, agentes reticulantes o mezclas de los mismos en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferiblemente de 2 a 5 % en peso, referido al componente poliol.
- 40 En una forma de realización de la invención se usa carbonato de propileno, de forma particular en una cantidad de 0 a 3 partes en peso, referido al componente b). La descripción de esta clase de compuestos se encuentra por ejemplo, en el documento WO 9502620. De este modo se puede ajustar entre otros la viscosidad del componente b).
- 45 La preparación de espumas de poliuretano se realiza normalmente en presencia de agentes propelentes c), en estos se diferencia entre agentes propelentes químicos, que reaccionan con al menos uno de los componentes de partida, preferiblemente el poliisocianato a), con liberación del gas propelente, y agentes propelentes físicos, que son inertes frente a los componentes de partida de la preparación e poliuretano.
- 50 Como agente propelente químico se puede usar preferiblemente agua, que reacciona con grupos isocianato con escisión de dióxido de carbono. Otro agente propelente físico usado frecuentemente es ácido fórmico.
- En combinación con o en lugar de agentes propelentes químicos se pueden usar también agentes propelentes físicos. A este respecto se trata, como se describió, de compuestos inertes frente a los componentes de uso, que en su mayoría son líquidos a temperatura ambiente y se evaporan en las condiciones de reacción con uretano. Preferiblemente el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de 50 °C. A los propelentes físicos pertenecen también compuestos que se encuentran en forma de gas a temperatura ambiente y se incorporan a presión en los componentes de uso o bien se disuelven en ellos, por ejemplo, dióxido de carbono, alcanos de bajo punto de ebullición y fluoroalcanos.
- 55 Los agentes propelentes físicos se seleccionan en su mayoría del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, dialquiléteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena alquilo, de forma particular tetrametilsilano.

5 En una forma de realización preferida de la invención los agentes propelentes son hidrocarburos. Son especialmente preferidos los agentes propelentes seleccionados del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono. De forma particular se usan pentano, preferiblemente iso-pentano y ciclopentano. Con el uso de espumas rígidas como aislamiento en equipos de frío se prefiere ciclopentano. Los hidrocarburos se pueden usar en mezcla con agua.

10 Como ejemplos son de citar propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiletiléter, metilbutiléter, éster metílico de ácido fórmico, acetona así como fluoroalcanos, que se pueden degradar en la troposfera y por tanto no son dañinos para la capa de ozono, como trifluorometano, difluorometano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, así como perfluoroalcanos como C3F8, C4F10, C5F12, C6F14, y C7F16. Son especialmente preferidos pentanos, de forma particular ciclopentano. Los agentes propelentes físicos citados se pueden usar solos o en combinaciones discrecionales entre sí.

15 Adicionalmente se pueden usar como agentes propelentes hidrofluoroolefinas como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, o hidroclorofluoroolefinas, como 1,cloro-3,3,3-trifluoropropeno. Tales agentes propelentes se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/048826.

Con uso de hidrocarburos como agentes propelentes se usan preferiblemente polieteralcoholes b1) b2) y dado el caso b3) en el componente b).

Con uso de poliesteralcoholes b4) en el componente b) se usan preferiblemente agentes propelentes halogenados.

20 La preparación de poliuretanos se puede llevar a cabo, en caso que se requiera, en presencia de catalizadores, agentes ignífugos así como coadyuvantes y/o aditivos habituales.

Como catalizadores se usan de forma particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de grupos isocianato con los grupos reactivos frente grupos isocianato.

25 Tales catalizadores son aminas fuertemente básicas como, por ejemplo, aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, así como alcanolaminas o compuestos metálicos orgánicos de forma particular compuestos de estaño orgánicos.

Si se incorporan en la espuma de poliuretano también grupos isocianurato se necesitan a tal efecto catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se usan normalmente carboxilatos de metal, de forma particular acetato de potasio y sus soluciones.

Los catalizadores se pueden usar según cada requerimiento, solos o en mezclas discrecionales entre sí.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo, en caso que se requiera, en presencia de agentes ignífugos así como coadyuvantes y/o aditivos habituales.

Como agentes ignífugos se pueden tener en cuenta ésteres de ácido fosfórico y/o de ácido fosfónico orgánicos. Preferiblemente se usan compuestos no reactivos frente a grupos isocianato. También ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro pertenecen a los compuestos preferidos.

35 Representantes típicos de estos grupos de agentes ignífugos son fosfato de trietilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de tris-(cloropropilo) así como fosfonato de dietiletano.

40 Adicionalmente se pueden usar también agentes ignífugos que contienen bromo. Como agentes ignífugos que contienen bromo se usan preferiblemente compuestos que presentan grupos reactivos frente a grupos isocianato. Tales compuestos son ésteres de ácido tetrabromoftálico con dioles alifáticos y productos de alcoxilación de dibromobutanodiol. También se puede tener en cuenta el uso de compuestos que se derivan del grupo de compuestos de neopentilo que contienen grupos OH, bromados.

Como coadyuvantes y/o aditivos se tienen en cuenta las sustancias conocidas para este fin, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores de célula, cargas, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, agentes de protección frente a la hidrólisis, antiestáticos, agentes de efecto fungistático y bacteriostático.

45 Se encuentran otras indicaciones respecto a compuestos de partida usados, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch, tomo 7 "Polyurethane", editado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser Munich, 3ª edición, 1993.

La invención se debe aclarar más detalladamente con los siguientes ejemplos.

Procedimientos:

Determinación de la viscosidad:

ES 2 536 501 T3

La viscosidad de los polioles se determinó, en tanto no se indique otra cosa, a 25 °C según norma DIN EN ISO 3219 con un viscosímetro de rotación Rheotec RC 20 con uso de husillo CC 25 DIN (diámetro del husillo: 12,5 mm; diámetro interior del cilindro de medida: 13,56 mm) a un esfuerzo de cizalla de 501 l/s.

Medida del índice de hidroxilo:

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

Conductividad térmica:

- 10 La conductividad térmica se determinó con un equipo de placas de corriente térmica Hesto A50 a una temperatura media de 23 °C. Para la preparación de probetas se aplicó la mezcla de reacción de poliuretano a un molde de dimensiones 2000 x 200 x 50 mm (15 % de sobrellenado) y se desmoldeó tras 5 minutos. Tras almacenamiento durante 24 horas en condiciones normales se recortaron varios cuadrados de espuma (posición 10, 900 y 1700 mm referido al comienzo de la lanza) de dimensión 200 x 200 x 50 mm desde la mitad. A continuación se separó la parte superior e inferior, de modo que se obtuvieron probetas de dimensión 200 x 200 x 30 mm.

Resistencia a la compresión:

La resistencia a la compresión se determinó según norma DIN 53421 / DIN EN ISO 604.

- 15 Determinación de la solubilidad del pentano:

- 20 Para la evaluación de la solubilidad del pentano se mezcla el componente polioliol con la cantidad indicada en los ejemplos de agente propelente (agitador Vollrath, 1500 revoluciones/minuto, 2 min. de tiempo de agitación) se incorpora a un vaso con tapa de rosca y se cierra. Tras la eliminación completa de las burbujas del vaso se ensaya la claridad de la muestra a temperatura ambiente. Si la muestra es transparente se enfría a continuación en baño de agua en etapas de 1 °C y se ensaya la claridad 30 min. tras alcanzar la temperatura establecida.

Determinación del comportamiento de desmoldeo:

- 25 La determinación del comportamiento de desmoldeo se realizó por medida del post-hinchamiento de probetas de espuma, que se prepararon con una forma de caja de dimensión 700 x 400 x 90 mm en función del tiempo de desmoldeo y del sobrellenado (OP = sobreempaquetado, que corresponde a la relación de densidad aparente total / densidad de llenado mínima). Se determinó el post-hinchamiento con la medida de la altura del ortoedro de espuma tras 24 h.

Preparación de polieteralcoholes:

Poliol 1:

- 30 Se calentó hasta 80 °C un reactor a presión de 30 l con agitador, calentamiento por encamisado y enfriamiento, dispositivos de dosificación para sustancias sólidas y líquidas y óxidos de alquileno así como dispositivos para la inertización con nitrógeno y un sistema de vacío y se inertizó varias veces. Se incorporaron 5,47 kg de vic-toluilendiamina al reactor y se accionó el agitador. A continuación se aumentó la temperatura hasta 138 °C y se dosificó una mezcla de 3,61 kg de óxido de etileno y 2,77 kg de óxido de propileno (2,9 mol de óxido de alquileno por mol de TDA). Tras una reacción de 2 h se redujo la temperatura a 100 °C y se añadió 88 g de KOH acuoso al 48 %.
- 35 Se aumentó la temperatura hasta 138 °C y se hizo reaccionar el producto intermedio con otros 12,26 kg de óxido de propileno. La postreacción discurrió durante 2 horas a 138 °C. Se destiló durante 20 minutos con nitrógeno. A continuación se añadieron 2,5 % de agua y se neutralizó con ácido fosfórico. Se destiló el agua a vacío y se filtró el producto a 80 °C. Se obtuvieron 22,9 kg de producto con los siguientes parámetros:

- | | | |
|----|---------------------|--------------|
| 40 | Índice de hidroxilo | 396 mg KOH/g |
| | Viscosidad (25 °C) | 13772 m Pas |

Poliol 2:

- 45 El reactor descrito en el ejemplo 1 se calentó a 80 °C y se inertizó varias veces. Se introdujeron 5,65 kg de vic-toluilendiamina en el reactor y se accionó el agitador. A continuación se aumentó la temperatura hasta 138 °C y se dosificó 7,50 kg de óxido de propileno (2,8 mol de óxido de propileno por mol de TDA). Tras una reacción de 2 h se redujo la temperatura hasta 100 °C y se añadieron 91 g de KOH acuosa al 48 %. Se aumentó la temperatura hasta 138 °C y se hizo reaccionar el producto intermedio con otros 11,74 kg de óxido de propileno. La postreacción discurrió durante 2 horas a 138 °C. Se destiló 20 minutos con nitrógeno. A continuación se añadieron 2,5 % de agua y se neutralizó con ácido fosfórico. El agua se destiló a vacío y se filtró el producto a 80 °C. Se obtuvieron 22,7 kg del producto con los siguientes parámetros:

- | | | |
|----|---------------------|-----------------|
| 50 | Índice de hidroxilo | 371 mg de KOH/g |
|----|---------------------|-----------------|

Viscosidad (25 °C) 42359 mPas

Poliol 3:

5 El reactor descrito en el ejemplo 1 se calentó a 80 °C y se inertizó varias veces. Se introdujeron 6,2 kg de vic-toluilendiamina en el reactor y se accionó el agitador. A continuación se aumentó la temperatura hasta 138 °C y se dosificó 8,26 kg de óxido de propileno (2,8 mol de óxido de propileno por mol de TDA). Tras una reacción de 2 h se redujo la temperatura hasta 100 °C y se añadieron 220 g de dimetiletanolamina. Se aumentó la temperatura hasta 95 °C y se hizo reaccionar el producto intermedio con otros 12,07 kg de óxido de propileno. La postreacción discurrió durante 2 horas a 95 °C. Se destiló 20 minutos con nitrógeno. Se obtuvieron 23,6 kg de producto con los siguientes parámetros.

10 Índice de hidroxilo 404 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C) 14600 mPas

Tabla 1: comparación de viscosidades de polioles basados en TDA

	Índice de OH [mg de KOH/g]	Viscosidades [mPas@25 °C]
Poliol 1	396	13772
Poliol 2	371	42359
Poliol 3	404	14600

15 Una comparación de las viscosidades obtenidas de polioles muestra que el polioli 3 de acuerdo con la invención presenta a pesar de mayor índice de OH una viscosidad claramente menor que el polioli 2 no de acuerdo con la invención, que se preparó mediante catálisis con KOH. La viscosidad está en el mismo orden de magnitud que la que se obtuvo para el polioli 1 no de acuerdo con la invención con proporciones correspondientes de unidades de óxido de etileno.

Preparación de espumas rígidas de poliuretano:

20 Datos de sustancias de uso:

Poliol 1: del ejemplo 1

Poliol 2: del ejemplo 2

Poliol 3: del ejemplo 3

25 Polioli 4: Polieterol basado en sacarosa, glicerina y óxido de propileno, catalizado con KOH, funcionalidad = 5,1, índice de hidroxilo = 450 mg KOH/g

Polioli 5: Polieterol basado en vic-TDA, óxido de etileno y óxido de propileno, índice de hidroxilo = 160 mg de KOH/g, catalizado con KOH

Polioli 6: Dipropilenglicol

Estabilizador: Tegostab B 8491 (estabilizador de silicona de Evonik)

30 Catalizador 1: Dimetilciclohexilamina (DMCHA)

Catalizador 2: Pentametildietilentriamina (PMDETA)

Catalizador 3: Lupragen N600 (BASF)

Isocianato: MDI polimérico (Lupranat® M20)

Espumación a máquina:

35 A partir de las materias primas indicadas se preparó un componente polioli. Mediante un Hochdruck-Puromaten® PU 30/80 IQ (Elastogran GmbH) con una cantidad de descarga de 250 g/s se mezcló el componente polioli con la cantidad requerida del isocianato indicado, de modo que se alcanzó un índice de isocianato de 110. La mezcla de

ES 2 536 501 T3

reacción se inyectó en la herramienta de molde aclimatada térmicamente de dimensiones 2000 mm x 200 mm x 50 mm o bien de 400 mm x 700 mm x 90 mm y se deja espumar ahí. El sobrellenado fue de 15 %.

Las sustancias de partida usadas, las propiedades de preparación, así como las propiedades mecánicas de espumas se describen en el tabla 2.

5

Tabla 2: síntesis de ensayo en máquinas (C = ensayo comparativo)

	1 (C)	2
Componente polioliol [pbw]		
Poliol 1	22	-
Poliol 3	-	22
Poliol 4	54	54
Poliol 5	15	15
Poliol 6	2	2
Estabilizante	2,8	2,8
Componente polioliol [pbw]		
Catalizador 1	0,5	0,5
Catalizador 2	0,8	0,8
Catalizador 3	0,4	0,4
Agua	2,6	2,6
Ciclopentano	13	13
Componente isocianato [pbw]		
Lupranat® M 20	156	156
Propiedades físicas y químicas		
Tiempo de inicio [s]	5	5
Tiempo de fraguado [s]	40	41
Densidad libre [g/l]	23	23
Punto de turbidez del componente polioliol [°C]	10	5
Viscosidad del componente polioliol [mPas@25 °C]	6600	7400
Factor de fluencia	1,3	1,3
Lambda [mW/m °K]	19,2	18,8
Resistencia a presión [N/mm ²]	0,17	0,17
Post-expansión [%]		
3 min.	4,9	3,8
4 min.	3,4	2,4
5 min.	2,3	1,5
7 min.	1,0	0,3
Densidad aparente total [g/l]	35,2	35,9

ES 2 536 501 T3

Densidad aparente del núcleo [g/l]	31,7	32
------------------------------------	------	----

- El ejemplo 1 representa un ejemplo comparativo. El sistema en el ejemplo 2 (de acuerdo con la invención) con un polieteralcohol basado en TDA y óxido de propileno con uso de dimetiletanolamina como catalizador presenta claramente mejores propiedades de conformación, que se manifiestan en una menor post-expansión.
- 5 Adicionalmente da lugar a una mejor compatibilidad con el agente propelente que se manifiesta en una menor temperatura de turbidez.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliuretanos mediante reacción de
- a) poliisocianatos con
- b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato,
- 5 caracterizado porque los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b) contienen al menos un polieteralcohol b1), que se preparó mediante reacción de una amina aromática b1a) con óxido de propileno usando una amina b1b) distinta de b1a) como catalizador, usándose como óxido de alquileo para la preparación de polieteralcohol b1) del 0 al 10 % en peso, con respecto al peso del óxido de alquileo, óxido de etileno además de óxido de propileno.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina aromática b1a) se selecciona del grupo que contiene anilina, TDA, MDA y PMDA.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina aromática b1a) se selecciona del grupo que contiene TDA y PMDA.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina aromática b1a) es TDA.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina aromática b1a) comprende al menos 90 % en peso, referido al peso del TDA, de orto-TDA.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina b1b) se selecciona del grupo que contiene trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N'-dimetiletanolamina, N,N'-dimetilciclohexilamina, dimetiletilamina, dimetilbutilamina, N,N'-dimetilnilina, 4-dimetilaminopiridina, N,N'-dimetilbencilamina, piridina,
- 20 imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 1-hidroxipropilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, N-fenilimidazol, 2-fenilimidazol, 4-fenilimidazol, guanidina, guanidina alquilada, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,5-diazobicyclo[4.3.0]-non-5-eno, 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina b1b) es dimetiletanolamina.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina b1b) es un imidazol.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina b1b) se usa en una cantidad del 0,1-1,0 % en masa referido al peso de todos los componentes usados para la preparación del polieteralcohol b1).
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polieteralcoholes b1) presentan un índice de hidroxilo en el intervalo entre 200 y 800 mg de KOH/g.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente b) además del polieteralcohol b1) contiene al menos otro compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente b) además del polieteralcohol b1) contiene al menos un polieteralcohol b2) con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 350 y 600 mg KOH/g y una funcionalidad en el intervalo entre 4 y 8.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente b) además del polieteralcohol b1) contiene al menos un polieteralcohol b3) con una funcionalidad de 2 a 3 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 y 300 mg KOH/g.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente b) además del polieteralcohol b1) contiene al menos un poliesteralcohol b4) con un índice de hidroxilo en el intervalo entre 200 y 350 mg KOH/g y una
- 40 funcionalidad de 2 a 3.
15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de agentes propelentes c).
16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes propelentes c) se usan hidrocarburos.