

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 280**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2005 E 05798205 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 1799736**

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

30 Prioridad:

05.10.2004 DE 102004048728

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

09.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EMGE, ANDREAS;
SEIFERT, HOLGER;
DINSCH, STEFAN;
KLASSEN, JOHANN y
STELLING, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 540 280 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 producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato.

5 Las espumas rígidas de poliuretano son conocidas desde hace tiempo y se usan sobre todo para el aislamiento contra el calor y frío, por ejemplo, en equipos de refrigeración, en acumuladores de calor, en tubos de calefacción urbana o en construcción, por ejemplo, en elementos tipo sándwich. Una revisión al respecto sobre la producción y uso de espumas rígidas de poliuretano se encuentra, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane 1ª edición 1966, publicado por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, 2ª edición 1983, publicado por Dr. Günter Oertel, y 3ª edición 1993, publicado por Dr. Günter Oertel, editorial Carl Hanser, Munich, Viena.

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

15 Un requerimiento esencial en las espumas rígidas es el acortamiento del tiempo de desmoldeo, sin que se den limitaciones en las propiedades mecánicas o de procesamiento. Además los productos de partida deberían presentar para la producción de espumas rígidas una buena solubilidad para el agente de expansión, de forma particular con uso de hidrocarburos como agentes expansivos, para conseguir espumas con una densidad lo más baja posible. En la práctica se ajustan las distintas propiedades de las espumas la mayoría de las veces con el uso de diversos polioles.

20 Se sabe que polioles con funcionalidad muy alta presentan una viscosidad muy alta, de modo que no se pueden usar en formulaciones que son procesables en los equipos de producción habituales.

Además se sabe que la solubilidad de hidrocarburos con uso de polieteralcoholes, que son iniciados con aminas, de forma particular con aminas aromáticas y preferiblemente con toluilendiamina (TDA) vicinal, muestra una solubilidad especialmente buena de agentes de expansión que contienen hidrocarburos. Con TDA vicinal se entiende los orto-isómeros del TDA.

Del documento EP 1 138 709 se sabe que se pueden producir espumas rígidas con una buena capacidad de flujo, si los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato contienen al menos un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 100 a 250 mg de KOH/g, que se preparó mediante adición de óxidos de alquileo a sustancias de partida con funcionalidad H con 2 a 4 átomos de hidrógeno activos, de forma particular glicoles, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o TDA.

Estos sistemas pueden no cumplir sin embargo todos los requerimientos de la técnica.

35 Fue objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano, que presenten un corto tiempo de desmoldeo, una viscosidad no demasiado alta del componente poliol que permita un procesamiento en la producción según el estado de la técnica y una alta solubilidad del agente de expansión para la regulación de bajas densidades aparentes en el componente.

40 El objetivo se pudo conseguir de forma sorprendente mediante el uso de una mezcla de un polieteralcohol iniciado con TDA con un índice de hidroxilo de 360 a 450 mg de KOH/g, un polieteralcohol iniciado con sacarosa y/o sorbitol con un índice de hidroxilo de 380 a 480 mg de KOH/g y un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 140 a 250 mg de KOH/g iniciado con alcoholes de funcionalidad 3 ó 4, aminas de funcionalidad 1 ó 2 o aminoalcoholes o aceite de ricino.

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

a) poliisocianatos con

b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato en presencia de

45 c) agentes de expansión,

caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b) se usa una mezcla de

b1) un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 360 a 450 mg de KOH/g y una viscosidad a 25 °C mayor de 12000 mPa·s, producido mediante adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a TDA,

50 b2) un polieteralcohol con una funcionalidad de 5 a 7,5 y un índice de hidroxilo de 380 a 480 mg de KOH/g, que se puede producir mediante adición de óxido de propileno a sorbitol y/o sacarosa, preferiblemente sacarosa.

b3) un polieteralcohol con una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de hidroxilo de 140 a 250 mg de KOH/g, que se puede producir por adición de óxido de etileno y óxido de propileno a TDA, o aminas distintas de TDA u óxido de propileno en alcoholes con funcionalidad 2, 3 ó 4, o derivados de aceite de ricino.

5 Preferiblemente se usan los polioles b1) en una cantidad de 10 a 50 % en peso, los polioles b2) en una cantidad de 25 a 80 % en peso y los polioles b3) en una cantidad de 10 a 25 % en peso, referido respectivamente a la suma de polioles b1), b2) y b3).

10 El poliol b1) se prepara mediante adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a TDA. Principalmente se pueden usar todos los isómeros de TDA. Preferiblemente se usa TDA con un contenido de al menos el 70 % en peso, con especial preferencia al menos el 80 % en peso y de forma particular al menos el 85 % en peso de TDA vicinal. Tales mezclas se dan en el procesamiento de TDA en la producción de TDI. Polieteralcoholes de TDA con el contenido descrito de TDA vicinal se caracterizan por una mejor solubilidad para agentes de expansión, de forma particular hidrocarburos como pentano.

15 Como se ha descrito, se pueden preparar polioles b1) tanto mediante adición exclusivamente de óxido de propileno como también mediante adición exclusivamente de óxido de etileno a TDA. Preferiblemente los polioles b1) contienen como máximo 25 % en peso, referido al peso del polieteralcohol, de óxido de etileno.

20 En la preparación de polieteralcoholes b1) se añade preferiblemente en primer lugar a la sustancia de partida óxido de etileno, preferiblemente en una cantidad de 5 a 25 % en peso, referido al peso del polieteralcohol. La adición del óxido de etileno puede realizarse preferiblemente también sin adición de un catalizador. Tras la adición del óxido de etileno se añade el óxido de propileno, dado el caso en mezcla con más óxido de etileno, preferiblemente con uso de un catalizador básico, de forma particular hidróxido de potasio. Tras finalizar la adición se procesa el polieteralcohol mediante separación de productos secundarios volátiles, neutralización del catalizador básico y separación de las sales que se generan.

25 Los polioles b1) presentan, como se ha descrito, una funcionalidad como máximo de 4, un índice de hidroxilo de 360 a 450 mg de KOH/g y una viscosidad de 12000 a 75000 mPa·s a 25 °C, determinado con un viscosímetro de rotación Rheotec RC 20 con uso del 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 50 l/s.

30 El poliol b2) se prepara mediante adición de óxido de propileno a sacarosa y/o sorbitol. Normalmente se realiza la adición del óxido de propileno a la sacarosa o bien a sorbitol en presencia de co-iniciadores líquidos. Como co-iniciadores se tienen en cuenta, por ejemplo, agua y/o alcoholes líquidos a la temperatura de reacción, preferiblemente glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol o dipropilenglicol. Si la funcionalidad de los polioles debe encontrarse especialmente alta, se prefiere usar glicerina como co-iniciador. Preferiblemente los polioles b2) presentan un contenido de sacarosa libre inferior a 0,05 % en peso y un contenido de glicoles, que no se usarían como co-iniciadores, inferior a 3 % en peso, referido respectivamente al peso del polieteralcohol b1). De forma particular es ventajoso si el contenido de sacarosa libre en la mezcla de b1), b2) y b3) se encuentra por debajo de 0,03 % en peso, referido a la mezcla de b1), b2) y b3).

La adición del óxido de propileno se realiza normalmente en presencia de catalizadores, preferiblemente de catalizadores básicos y de forma particular de hidróxido de potasio.

Tras la adición del óxido de alquileo se realiza el procesamiento como se describe en el poliol b1).

40 Los polioles b2) presentan preferiblemente una viscosidad de 15000 a 80000 mPa·s, determinada a 25 °C 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) con un esfuerzo de cizalla de 50 l/s.

45 Polieteralcoholes constituidos similarmente con un índice de hidroxilo superior y una funcionalidad superior a b2) presentan una viscosidad demasiado alta y resultan además en una desmoldeabilidad moderada, polieteralcoholes constituidos de forma similar con menor índice de hidroxilo y una funcionalidad superior presentan en concreto una viscosidad baja, pero presentan igualmente una mala desmoldeabilidad.

50 Los polioles b3) se preparan mediante adición de óxido de propileno a alcoholes de bajo peso molecular, de forma particular aquellos con un peso molecular inferior a 400, o aminas. Ejemplos de alcoholes de bajo peso molecular son glicoles, como etilenglicol, propilenglicol y sus homólogos superiores, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Ejemplos de aminas son TDA; presentando el TDA preferiblemente el contenido descrito de poliol b1) en TDA vicinal, etilendiamina o bien etilendiamina dado el caso mono- y dialquil-sustituida, amoniaco, anilina, y trietanolamina o bien sobre todo mezclas de sustancia que contienen trietanolamina o bien trietanolamina dado el caso mono-, di- y trialquil-sustituida. En la preparación de los polioles b3) que se inician con TDA puede ser ventajoso como se describió en los polioles b1) en primer lugar añadir óxido de etileno no catalizado y luego con uso de un catalizador básico óxido de propileno en la cantidad descrita en b1).

Los polioles b3) presentan preferiblemente una viscosidad inferior a 1000 mPa·s, determinada a 25 °C 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) con un esfuerzo de cizalla de 50 l/s.

5 Se indican a continuación el resto de sustancias de partida usadas para el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Como poliisocianatos se tienen en cuenta los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y de forma particular aromáticos habituales. Se usan preferiblemente toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y de forma particular mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenilenoipolimetilenoipoliisocianatos (MDI bruto). Los isocianatos pueden ser también modificados, por ejemplo, mediante incorporación de grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y de forma particular uretano.

15 Para la producción de espumas rígidas de poliuretano se usa de forma particular MDI bruto. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se usa un MDI bruto con un contenido de NCO de 29 a 33 % en peso y una viscosidad de aproximadamente 200 mPa·s a 25 °C. Preferiblemente estos compuestos presentan una proporción de MDI de 2 núcleos de aproximadamente 40 % en peso, una proporción de MDI de 3 núcleos de aproximadamente 26 % en peso y una proporción de MDI de 4 núcleos de aproximadamente 8 % en peso. El resto son homólogos superiores.

En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se usa una mezcla de un MDI bruto a1) y un MDI bruto a2).

20 El componente a1) presenta un contenido de NCO de 30 a 32 % en peso y una viscosidad de aproximadamente 2000 mPa·s, de forma particular entre 2000 y 2200 mPa·s a 25 °C. El componente a1) presenta preferiblemente una proporción en MDI de 3 núcleos de 26 a 34 % en peso y una proporción en MDI de 4 núcleos de 5 a 11 % en peso, referido respectivamente al peso del componente a1). El resto son homólogos superiores.

25 El componente a2) presenta un contenido de NCO de 30 a 32 % en peso y una viscosidad de aproximadamente 100 mPa·s, preferiblemente de 100 a 120 mPa·s a 25 °C. El componente a2) presenta preferiblemente una proporción en MDI de 2 núcleos de 43 a 53 % en peso, una proporción en MDI de 3 núcleos de 20 a 26 % en peso y una proporción en MDI de 4 núcleos de aproximadamente 5 a 9 % en peso, referido respectivamente al peso del componente a2). El resto son homólogos superiores.

La mezcla de a1) y a2) presenta preferiblemente una proporción en MDI de 2 núcleos de 25 a 38 % en peso y una viscosidad de 250 a 1000 mPa·s a 25 °C.

30 La viscosidad de poliisocianatos a1) y a2) así como de la mezcla de a1) y a2) se determina igualmente a 25 °C 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) con un esfuerzo de cizalla de 50 l/s.

Para distintas aplicaciones es ventajoso incorporar grupos isocianurato en el poliisocianato.

35 Para ello se usan preferiblemente catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo, sales de metales alcalinos, como octoato de potasio y/o acetato de potasio solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas resistentes al fuego que se usan preferiblemente en la espuma rígida técnica, por ejemplo, en la construcción como placas de aislamiento o elementos tipo sándwich. La formación de isocianurato puede discurrir a temperaturas por encima de 60 °C.

40 La mezcla de polioles b1), b2) y b3) se usa preferiblemente como componente b) solo. Sin embargo puede ser ventajoso usar en combinación con los polioles citados otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. En este caso se usa la mezcla de componentes b1), b2) y b3) en una cantidad de al menos 70 % en peso, referido al peso del componente b).

45 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato b), que se pueden usar junto con los polioles b1, b2 y b3) descritos de forma detallada anteriormente, se tienen en cuenta de forma particular aquellos que portan en la molécula dos o más grupos reactivos, seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH₂ y grupos CH-ácidos como, por ejemplo, grupos β-diceto. Se usan preferiblemente poliesteralcoholes y/o polieteralcoholes.

50 Los poliesteralcoholes usados junto con los polieteralcoholes b1), b2) y b3) usados de acuerdo con la invención se preparan en su mayor parte mediante condensación de alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polihidroxílicos con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos naftalindicarboxílicos isoméricos.

Los polieteralcoholes usados junto los polieteralcoholes b1), b2 y b3) usados de acuerdo con la invención presentan en su mayor parte una funcionalidad entre 2 y 8, de forma particular de 4 a 8.

De forma particular como compuestos polihidroxílicos se usan polieterpolioles, que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica de óxido de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos.

Como óxidos de alquilenos se usan preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar individualmente, alternativamente unos tras otros o como mezclas.

Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas dado el caso N-mono-, N,N- y N,N'-dialquil-sustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, como etilendiamina dado el caso mono- y dialquil-sustituida, dietilentriamina, triilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, anilina, fenilendiamina, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4', 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano.

Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta además: alcanolaminas, como etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y trialcanolaminas como trietanolamina y amoniaco.

Adicionalmente se usan alcoholes polihidroxílicos, de forma particular di- y/o trihidroxílicos, como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, pentaeritrol, sorbitol y sacarosa, fenoles polihidroxílicos, como 4,4'-dihidroxi-difenilmetano y 4,4'-dihidroxi-difenil-propano-2,2, resoles, como productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina.

Los polieterpolioles poseen una funcionalidad preferiblemente de 3 a 8 y de forma particular de 3 y 6 e índices de hidroxilo preferiblemente de 120 mg de KOH/g a 770 mg de KOH/g y de forma particular de 240 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g, diferenciándose los valores respecto de los de los polioles b1), b2) y b3).

Otros datos respecto a los polieteralcoholes y poliesteralcoholes usados así como su preparación se encuentra, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch, tomo 7 "Polyurethane", publicado por Günter Oertel, editorial Carl-Hanser Munich, 1993.

A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato pertenecen también los alargadores de cadena y reticulantes dado el caso usados conjuntamente. Para la modificación de las propiedades mecánicas se puede evidenciar ventajoso sin embargo la adición de agentes alargadores de cadena difuncionales, agentes reticulantes trifuncionales y superiores o dado el caso también mezclas de los mismos. Como agentes alargadores de cadena y/o agentes reticulantes se usan preferiblemente alcanolaminas y de forma particular dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferiblemente de 60 a 300.

En tanto que para la producción de espumas rígidas de poliuretano son de uso agentes alargadores de cadena, agentes reticulantes o mezclas de los mismos, estos son de uso normalmente en una cantidad de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 2 a 5 % en peso, referido al peso de los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b).

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo normalmente en presencia de agentes de expansión, catalizadores así como, en caso que se requiera, coadyuvantes y/o aditivos.

Como agentes de expansión c) se puede usar, por ejemplo, agua, que reacciona con grupos isocianato con escisión de dióxido de carbono. En lugar de, preferiblemente en combinación con agua, se pueden usar también los denominados agentes de expansión físicos. A este respecto se trata de compuestos inertes frente a los componentes de uso, que son en su mayor parte líquidos a temperatura ambiente y se evaporan en las condiciones de la reacción de uretano. Preferiblemente el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de 110 °C, de forma particular por debajo de 80 °C. A los agentes de expansión físicos pertenecen también gases inertes, que se incorporan o bien se disuelven en los componentes de uso, por ejemplo, dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles.

Los compuestos líquidos a temperatura ambiente se seleccionan en su mayor parte del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, dialquileter, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, de forma particular tetrametilsilano.

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 C₇F₁₇. Los agentes de expansión físicos citados se pueden usar solos o en combinaciones discrecionales entre sí. Se prefiere usar como agentes de expansión físicos isómeros de pentano, de forma particular ciclopentano.

5 Como catalizadores se usan de forma particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de grupos isocianato con los grupos reactivos frente a grupos isocianato. De forma particular se usan compuestos metálicos orgánicos, preferiblemente compuestos de estaño orgánicos, como sales de estaño (II) de ácidos orgánicos.

Adicionalmente se pueden usar como catalizadores aminas fuertemente básicas. Son ejemplos de las mismas aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, triazinas así como alcanolaminas.

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

10 Como coadyuvantes y/o aditivos se tiene en cuenta el uso de sustancias conocidas para este fin, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, cargas, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, protectores de hidrólisis, antiestáticos, agentes de efecto fungiestático y bacteriostático.

15 Se encuentran datos más concretos sobre las sustancias de partida usadas para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, agentes de expansión, catalizadores así como coadyuvantes y/o aditivos, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch, tomo 7, "Polyurethane" editorial Carl-Hanser Munich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993

20 Para la producción de espumas rígidas de poliuretano se hacen reaccionar los poliisocianatos a), y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato b) en cantidades tales que la relación de equivalencia de grupos NCO de poliisocianatos a) respecto a la suma de átomos de hidrógeno reactivos de los componentes b) es de 0,85 a 1,75:1, preferiblemente de 1,0 a 1,3:1 y de forma particular aproximadamente 1,0 a 1,2:1. En tanto que las espumas que contienen grupos uretano se modifiquen con la formación de grupos isocianurato, por ejemplo, para el aumento de la resistencia a la inflamación, se aplica normalmente una relación de grupos NCO de poliisocianatos a) a la suma de átomos de hidrógeno reactivos del componente b) de 1,6 a 60:1, preferiblemente de 3,0 a 8:1.

25 Las espumas rígidas basadas en isocianato se pueden producir en discontinuo o en continuo según el procedimiento del prepolímero o preferiblemente según el procedimiento de una etapa con ayuda de dispositivos de mezcla conocidos.

30 Se ha evidenciado como especialmente ventajoso trabajar según el procedimiento de dos componentes y reunir los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato junto con los agentes de expansión, los catalizadores así como los coadyuvantes y/o aditivos con un denominado componente polioliol y hacer reaccionar esto con los poliisocianatos o mezclas de los poliisocianatos y dado el caso agentes de expansión, denominado también como componente isocianato.

35 Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 15 a 90 °C, preferiblemente de 20 a 35 °C y se incorporan a un molde abierto, dado el caso acondicionado térmicamente, se deja espumar la mezcla de reacción esencialmente sin presión para evitar una zona de borde densificada. Para la formación de elementos de unión se recubre normalmente la parte posterior de una capa de cubierta, por ejemplo, mediante regado o pulverización, con la mezcla de reacción que puede espumar y se deja espumar y endurecer hasta la espuma rígida. Para rellenar con espuma cavidades se incorpora la mezcla de reacción en la cavidad, donde se espuma con relleno de toda la cavidad, el grado de sobrellenado típico de las cavidades se encuentra entre 5 % y 25 %.

40 Las espumas rígidas de poliuretano producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferiblemente como aislantes. De forma particular tiene lugar su uso para el aislamiento de equipos de refrigeración o para la producción de elementos tipo sándwich, que se pueden producir preferiblemente según la tecnología de doble banda. A este respecto se pueden usar capas de cubierta de metal o de plástico. La densidad de las espumas producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 25 y 45 g/l.

La invención se debe describir más detalladamente en los siguientes ejemplos:

Procedimientos:

50 La viscosidad de polioliol e isocianatos a 25 °C se determinó 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) con un esfuerzo de cizalla de 50 l/s.

La conductividad térmica se determinó según la norma DIN 52616. Para la preparación de probetas se vertió la mezcla de reacción de poliuretano en un molde de medidas 200 x 20 x 5 cm (10 % de sobrellenado) y tras algunas horas se recorta una probeta de dimensión 20 x 20 x 2 cm por la mitad.

ES 2 540 280 T3

La resistencia a la presión se determinó según las normas DIN 53421 / DIN EN ISO 604.

La proporción de celdas cerradas se determinó según ISO 4590.

Ejemplos 1 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 5

- 5 Los polioles, catalizadores, agentes expansivos y aditivos se purificaron mediante agitación a temperatura ambiente dando un componente polioliol. Este se espumó con el componente isocianato (tabla 1 y 2: isocianato 1, tabla 3: véase la tabla 3) con el índice característico dado con una puromat a alta presión. El parámetro de procesamiento y las propiedades mecánicas de las espumas resultantes se desprenden igualmente de las tablas 1 a 3.

Tabla 1

	Ej. comparativo 1	Ej. comparativo 2	Ej. comparativo 3	Ej. comparativo 4	Ej. comparativo 5	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
PoliolA	20		20	20	20	20	20	20	20	20
PoliolB		56,6			56,6	56,6	56,6			
PoliolC	18	18	18	18	18	18				
PoliolD							18	18	18	18
PoliolE	56,6									
PoliolF		20								
PoliolG			56,6							
PoliolH				56,6						
PoliolI					56,6					
PoliolJ								56,6		
PoliolK									56,6	
PoliolL										56,6
Estabilizante	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Agua	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Catalizador	1,8	1,2	1,2	0,9	0,9	0,9	2,5	2,0	2,2	0,6
Ciclopentano	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Isopentano	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Viscosidad del polioliol [mPas]. 20° C sin agente expansivo	7000	6200	5500	17000	17000	5500	10000	10000	13000	7000

(continuación)

Relación de mezcla 100:	131	125	131	142	106	126	124	118	118	118	120
Índice característico	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117
Tiempo de fraguado	40	42	37	44	40	39	37	42	40	40	39
Densidad aparente sin espuma [g/l]	24,1	23,4	24,0	23,6	23,8	24,4	24,3	24,4	24,4	24,4	24,2
Densidad de llenado mínima [g/l]	31,6	30,6	31,5	31,9	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,5	32,2
Factor de flujo (Densidad de llenado mín. / densidad aparente libre)	1,31	1,31	1,31	1,35	1,33	1,31	1,32	1,32	1,33	1,33	1,33
Celularidad [%]	5	6	4	7	5	6	7	5	4	4	6
Conductividad térmica [mW/mK]	19,5	20,3	19,6	20,2	20,5	19,7	19,6	19,8	19,7	19,7	19,9
Resistencia a la compresión (RD 31) 20% OP [N/mm ²]	16,5	16,1	16,3	16,7	15,9	16,2	16,0	15,8	15,9	15,9	16,1
Rebote tras 24 h 3 min. 20% Overpack [mm]	95,3	96,1	96,1	97,8	97,3	94,5	94,8	94,2	94	94	94,3

ES 2 540 280 T3

Tabla 2

	Ej. comparativo 1	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Poliol A	20	20	20	20	20	20	20		
Poliol B		56,6	56,6	56,6	56,6	56,6	56,6	56,6	56,6
Poliol C	18	18	18						
Poliol E	56,6								
Poliol M				18				18	
Poliol N					18				
Poliol O						18			
Poliol P							18		
Poliol Q								20	20
Estabilizante	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Agua	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Catalizador	1,8	0,9	0,9	2,5	2,2	0,6	0,6	0,6	2,0
Ciclopentano	9,8		12	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Isopentano	4,2			4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Isobutano			2						
245fa		35							
Viscosidad del poliol [mPas], 20 °C sin agente expansivo	7000	5500	5500	4000	5500	5500	5500	5500	4500
Relación de mezcla 100:	131	106	126	122	124	126	126	122	123
Índice característico	117	117	117	117	117	117	117	117	117
Tiempo de fraguado	40	38	41	37	40	38	38	38	42
Densidad aparente sin espuma [g/l]	24,1	22,5	23,0	23,5	23,3	23,0	23,3	23,2	23,4
Densidad de llenado mínima [g/l]	31,6	28,8	31,0	30,5	30,8	30,4	30,0	30,1	30,6
Factor de flujo (Densidad de llenado mín. / densidad aparente libre)	1,31	1,3	1,35	1,30	1,32	1,32	1,29	1,30	1,31
Celularidad [%]	5	5	4	6	4	6	5	6	5
Conductividad térmica [mW/mK]	19,5	17,9	19,8	19,6	19,7	19,7	19,5	19,6	19,8
Resistencia a la compresión (RD 31) 20 % OP [N/mm ²]	16,5	15,4	16,5	16,3	16,4	16,6	16,2	16,5	16,2
Rebote tras 24 h 3 min. 20 % de Overpack [mm]	95,3	94,6	94,5	94,3	94,5	94,5	94,7	94,7	94,8

ES 2 540 280 T3

Tabla 3

	Ej. comparativo 1	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Poliol A	20	20	20	20	20
Poliol B		56,6	56,6	56,6	56,6
Poliol C	18	18	18	18	18
Poliol E	56,6				
Estabilizante	2	2	2	2	2
Agua	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Catalizador	1,8	0,9	1,2	1,2	0,9
Ciclopentano	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Isopentano	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Isocianato 3					
Isocianato 1	131	126			
Isocianato 2			102	64	47
Viscosidad del polioliol [mPas], 20 °C sin agente expansivo	7000	5500	5500	5500	5500
Relación de mezcla 100:	131	126	129	128	127
Índice característico	117	117	117	117	117
Tiempo de fraguado [s]	40	38	42	40	41
Densidad aparente sin espuma [g/l]	24,1	24,4	23,7	24,0	23,6
Densidad de llenado mínima [g/l]	31,6	31,9	30,6	31,5	31,9
Factor de flujo (densidad de llenado mín / densidad aparente libre)	1,31	1,31	1,39	1,37	1,34
Celularidad [%]	5	6	6	4	7
Conductividad térmica [mW/mK]	19,5	19,7	20,3	19,1	19,2
Resistencia a la compresión (RD 31) 20 % OP [N/mm ²]	16,5	16,2	16,1	16,3	16,7
Rebote tras 24 h 3 min. 20 % de Overpack [mm]	95,3	94,5	93,3	93,6	93,9

Materias primas usadas:

- 5 Polioliol A: polieteralcohol de TDA vicinal, óxido de etileno y óxido de propileno, contenido de óxido de etileno: 15 %, funcionalidad 3,8 índice de hidroxilo 400, viscosidad 17000 mPa·s a 25° C.
- Polioliol B: polieteralcohol de sacarosa, glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 5,1, índice de hidroxilo 450, viscosidad 20000 mPa·s a 25° C.
- 10 Polioliol C: polieteralcohol de trimetilolpropano y óxido de propileno, funcionalidad 3, índice de hidroxilo 160, viscosidad 300 mPas a 25 °C.
- Polioliol D: polieteralcohol de TDA vicinal, óxido de etileno y óxido de propileno, funcionalidad 4, índice de hidroxilo 200, viscosidad 300 mPa·s a 25° C.

ES 2 540 280 T3

Poliol E: polieteralcohol de sorbitán y óxido de propileno, funcionalidad 5, índice de hidroxilo 490, viscosidad 20000 mPa s a 25° C.

Poliol F: polieteralcohol de TDA vicinal, óxido de etileno y óxido de propileno, contenido de óxido de etileno: 22 %, funcionalidad 3,8, índice de hidroxilo 400, viscosidad 9000 mPa s a 25° C

- 5 Poliol G: polieteralcohol de sacarosa, glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 4,4, índice de hidroxilo 490, viscosidad 8000 mPa s a 25° C

Poliol H: polieteralcohol de sacarosa, propilenglicol y óxido de propileno, funcionalidad 6,5, índice de hidroxilo 570, viscosidad 145000 mPa s a 25° C

- 10 Poliol I: Polieteralcohol de sacarosa y óxido de propileno, funcionalidad 7,5, índice de hidroxilo 310, viscosidad 2000 mPa s a 25° C

Poliol J: polieteralcohol de sacarosa, glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 6, índice de hidroxilo 460, viscosidad 40000 mPa s a 25° C

Poliol K: polieteralcohol de sacarosa, glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 7, índice de hidroxilo 400, viscosidad 25000 mPa s a 25° C,

- 15 Poliol L: Polieteralcohol de sacarosa, Glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 5,8, índice de hidroxilo 400, viscosidad 12000 mPa s a 25°

Poliol M: polieteralcohol de trietanolamina y óxido de propileno, funcionalidad 3, índice de hidroxilo 140, viscosidad 100 mPa s a 25° C

- 20 Poliol N: polieteralcohol de etilendiamina y óxido de propileno, funcionalidad 4, índice de hidroxilo 160, viscosidad 100 mPa s a 25 °C.

Poliol O: polieteralcohol de anilina y óxido de propileno, funcionalidad 2, índice de hidroxilo 160, viscosidad 300 mPa s a 25° C

Poliol P: Polieteralcohol de Glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 3, índice de hidroxilo 160, viscosidad 200 mPa s a 25 °C

- 25 Poliol Q: polieteralcohol de TDA vicinal, óxido de etileno y óxido de propileno, funcionalidad 3,8, índice de hidroxilo 380, viscosidad 10000 mPa s a 25 °C

Isocianato 1: PMDI, viscosidad 200 mPa s [25 °C], Contenido de NCO 31 % en peso,

Isocianato 2: PMDI, viscosidad 2000 mPa s [25 °C], Contenido de NCO 31 % en peso,

Isocianato 3: PMDI, viscosidad 100 mPa s [25 °C]1 Contenido de NCO 31 % en peso,

- 30 Estabilizante: Tegostab® B 8462, Degussa AG

Catalizador: mezcla de 1.4 TI. dimetilciclohexilamina, 0.5 TI. pentametildietilentriamina, 0.4 TI. N600, BASF AG

Como se ha evidenciado las espumas producidas según el ejemplo de acuerdo con la invención presentan una mejor desmoldeabilidad, reconocible en los bajos valores para el rebrote tras 24 horas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de
 - a) poliisocianatos con
 - 5 b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato en presencia de
 - c) agentes de expansión,
 caracterizado porque como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato
 - b) se usa una mezcla de
 - 10 b1) un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 360 a 450 mg de KOH/g y una viscosidad a 25 °C superior a 12000 mPa·s, que puede prepararse mediante adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a TDA,
 - b2) un polieteralcohol con una funcionalidad de 5 a 7,5 y un índice de hidroxilo de 380 a 480 mg de KOH/g, que puede prepararse mediante adición de óxido de propileno a sorbitol y/o sacarosa,
 - 15 b3) un polieteralcohol con una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de hidroxilo de 140 a 250 mg de KOH/g, que puede prepararse mediante adición de óxido de etileno y óxido de propileno a TDA, o aminas distintas de TDA u óxido de propileno a alcoholes con funcionalidad 2, 3 ó 4, o derivados de aceite de ricino.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polioliol b1) se prepara mediante adición de óxido de etileno y óxido de propileno a TDA con un contenido de al menos el 70 % en peso de TDA vicinal.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polioliol b1) presenta un contenido de unidades de óxido de etileno como máximo del 25 % en peso, referido al peso del polieteralcohol.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polioliol b2) presenta un contenido de sacarosa libre inferior al 0,05 % en peso.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de polioles b1), b2) y b3) presenta un contenido de sacarosa libre inferior al 0,03 % en peso.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usan los polioles b1) en una cantidad del 10 al 50 % en peso, los polioles b2) en una cantidad del 25 al 80 % en peso y los polioles b3) en una cantidad del 10 al 25 % en peso, referido respectivamente a la suma de polioles b1), b2) y b3).
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianato se usa una mezcla de un componente a1) con un contenido de NCO del 30 a 32 % en peso y una viscosidad de 2000 a 2200 mPa · s a 25 °C y un componente a2) con un contenido de NCO del 30 al 32 % en peso y una viscosidad de 100 a 120 mPa·s a 25 °C.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente a1) presenta una proporción de MDI de 2 núcleos del 22 al 28 % en peso, una proporción de MDI de 3 núcleos del 26 al 34 % en peso y una proporción de MDI de 4 núcleos del 5 al 11 % en peso, referido respectivamente al peso del poliisocianato a).
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente a2) presenta una proporción de MDI de 2 núcleos del 43 al 53 % en peso, una proporción de MDI de 3 núcleos del 20 al 26 % en peso y una proporción de MDI de 4 núcleos del 5 al 9 % en peso.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de a1) y a2) presenta una proporción de MDI de 2 núcleos del 25 al 38 % en peso y una viscosidad de 250 a 1000 mPa·s a 25 °C.
11. Espumas rígidas de poliuretano, que se pueden preparar según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 40 12. Espumas rígidas de poliuretano según la reivindicación 11, caracterizadas porque presentan una densidad aparente en el intervalo entre 25 y 45 g/l.
13. Uso de espumas rígidas de poliuretano según la reivindicación 11 para la fabricación de equipos de refrigeración.
14. Equipos de refrigeración, que se pueden fabricar con espumas rígidas de poliuretano según la reivindicación 11.