

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 311**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012** **E 12709885 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015** **EP 2688933**

54 Título: **Espuma rígida de PU con baja conductividad térmica y buena estabilidad térmica**

30 Prioridad:

22.03.2011 EP 11159157

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.08.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

TOMASI, GIANPAOLO;
GRIESER-SCHMITZ, CHRISTOF;
WINDELER, LUDWIG;
ELLERSIEK, CARSTEN y
KAMPF, GUNNAR

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 543 311 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

Espuma rígida de PU con baja conductividad térmica y buena estabilidad térmica

- La presente invención se refiere a una espuma de poliuretano obtenible mediante reacción de al menos un polieterpoliol como componente (A) basado en al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbita, manita y sacarosa y mezclas de los mismos, al menos un polieterpoliol basado en al menos una amina como componente (B), al menos un poliesterpoliol como componente (C) y al menos un poliisocianato como componente (D), en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo compuesto por sales de ácidos carboxílicos de 1 a 20 átomos de carbono, compuestos que contienen amina y mezclas de los mismos como componente (E) y al menos un propelente como componente (F), ascendiendo la relación de grupos OCN a grupos OH (índice ISO) a 145 a 165. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de esta espuma de poliuretano, a su uso para aislamiento, particularmente para aislamiento de tubos, así como a un aislamiento de tubo que contiene una espuma de poliuretano según la invención.
- Las espumas de poliuretano que pueden usarse para aislamiento de tubos son ya conocidas en el estado de la técnica.
- El documento WO 00/15690 A1 describe polioles adecuados para la fabricación de espumas de poliuretano expandidas por agua. El documento se refiere particularmente a polioles de Mannich que son adecuados para la fabricación de espumas de poliuretano expandidas por agua.
- El documento WO 2010/114703 A1 describe espumas de poliuretano y poliisocianurato con una eficacia de endurecimiento y comportamiento ante el fuego mejorados.
- El documento US 5.648.019 A describe una combinación de polioles de tres componentes para uso en espumas de poliuretano aislantes rígidas. A este respecto, se usa un componente de isocianato orgánico con un componente polirol en presencia de un propelente.
- El documento EP 1167417 A1 describe un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano rígidas con alta adhesión.
- El documento US 2005/148677 A1 describe espumas de poliuretano rígidas fabricadas mediante el mezclado de un isocianato con un componente polirol que contiene un polieterpoliol aromático iniciado por amina, un poliéster aromático y eventualmente un polieterpoliol basado en sacarosa.
- El documento WO 2005/044889 A1 describe espumas de poliuretano rígidas fabricadas usando un componente polirol que contiene un polirol iniciado por toluenodiamina con un contenido especificado de grupos oxietileno.
- El documento DE 19.916.647 A1 describe una mezcla de polioles que contiene a) de 5 a 60 % en peso de uno o varios productos de adición de óxido de alquileo a diamina o poliamina aromática, ascendiendo en el producto de adición la relación molar de óxido de alquileo a átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno en diamina o poliamina aromática como máximo a 1:1; y b) 40 a 95 % en peso de polieterpolioles y/o poliesterpolioles con índices de OH de 250 a 500.
- El documento US 2006/0052467 da a conocer una composición de polirol que es adecuada para procesar con los correspondientes poliisocianatos hasta espumas.
- El documento DE 10 2004 001 317 A1 da a conocer espumas de poliuretano para el aislamiento de tubos. Estas espumas de poliuretano son obtenibles mediante reacción de un componente isocianato (a) con una mezcla de polioles (b), conteniendo la mezcla de polioles polioles con un índice de hidroxilo de más de 70 mg de KOH/g, y una viscosidad menor de 3000 mPa·s, medida según la norma DIN 53019 a 20 °C. En general, se da a conocer en esta etapa que se tienen en cuenta como polioles compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato. Son ejemplos de ellos compuestos con grupos OH, grupos SH y/o grupos NH₂.
- El documento EP 1.288.239 A1 da a conocer un procedimiento para la fabricación de espumas de uretano-poliisocianurato. Estas contienen distintos polirolpoliéteres.
- El documento WO 98/37116 da a conocer igualmente un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano sólidas mediante la reacción de un componente poliisocianato con una mezcla de componentes de polirol. Según este documento, el componente poliisocianato es un compuesto de polimetilénpolifenilpoliisocianato o un derivado del mismo. La mezcla de componentes de polirol comprende un polirol que se obtiene uniendo un óxido de alquileo a una amina alifática, y un polieterpoliol aromático que se obtiene uniendo un óxido de alquileo a una amina aromática.
- El documento US 2003/0134923 A1 da a conocer igualmente espumas de poliuretano que contienen el producto de reacción de un poliisocianato orgánico y un poliesterpoliol.

El documento WO 2005/090432 A1 da a conocer un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano sólidas con un índice de isocianato de 110 a 120 mediante la reacción de una composición de poliisocianato orgánico con una mezcla reactiva frente a grupos isocianato. Además de poliesterpolioli, se presentan también en la mezcla de reacción descrita polieterpolioli que están basados en aminas aromáticas.

- 5 El documento EP 1.735.365 B1 da a conocer poliuretanos y un procedimiento para su fabricación. Para ello, se hace reaccionar una composición de poliisocianato orgánico con una composición reactiva frente a grupos isocianato, que contiene por ejemplo polieterpolioli o poliesterpolioli.

El documento WO 00/63276 A1 da a conocer una mezcla de polioli para la fabricación de espumas rígidas de poliuretano. Esta mezcla contiene productos de adición de óxidos de alqueno a diaminas o poliaminas aromáticas. Puede presentarse también como compuesto reactivo frente a grupos isocianato un polieterpoliolpoliol.

- 10

Las espumas de poliuretano conocidas en el estado de la técnica han de mejorar aún respecto a su conductividad térmica y su comportamiento térmico. Particularmente, puede reducirse la conductividad térmica en las espumas de poliuretano según el estado de la técnica sin empeorar las estabilidades térmicas.

- 15 Es por tanto objetivo de la presente invención preparar una espuma de poliuretano que se caracterice por un perfil de propiedades especialmente equilibrado y por tanto ventajoso respecto a conductividad térmica y estabilidad térmica frente al estado de la técnica. Debe prepararse una espuma de poliuretano que presente una conductividad térmica especialmente baja, ya que la espuma de poliuretano según la invención debe usarse por ejemplo como aislamiento, particularmente como aislamiento de tubos. Además de una conductividad térmica baja, la espuma de poliuretano según la invención debe presentar una buena estabilidad térmica.

- 20 Estos objetivos se consiguen según la invención mediante una espuma de poliuretano obtenible mediante la reacción de

(A) al menos un polieterpoliol como componente (A) basado en al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrit, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbita, manita y sacarosa y mezclas de los mismos,

- 25 (B) al menos un polieterpoliol basado en al menos una amina como componente (B),

(C) al menos un poliesterpoliol como componente (C) y

(D) al menos un poliisocianato como componente (D),

en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo compuesto por sales de ácidos carboxílicos de 1 a 20 átomos de carbono, compuestos que contienen amina y mezclas de los mismos como componente (E) y al menos un propelente como componente (F), ascendiendo la relación de grupos OCN a grupos OH (índice ISO) a 145 a 165.

- 30

Se consiguen los objetivos además mediante un procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano según la invención que comprende al menos las siguientes etapas:

(I) puesta en contacto de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F) para obtener un producto de reacción, y

- 35 (II) espumación del producto de reacción obtenido en la etapa (I).

Se consiguen también los objetivos mediante el uso de la espuma de poliuretano según la invención para aislamiento, y mediante un tubo aislado que contiene una espuma de poliuretano según la invención.

Se describen a continuación con detalle componentes individuales de la espuma de poliuretano según la invención:

Componente (A):

- 40 Como componente (A) en la espuma de poliuretano según la invención está presente al menos un polieterpoliol. En el marco de la presente invención, son adecuados como componente (A) en general todos los polieterpolioli conocidos por el especialista.

Se prefiere usar como componente (A) un polieterpoliol basado en al menos un alcohol polihidroxílico.

- 45 Según la invención, se prefieren usar como componente (A) polieterpolioli con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos, preferiblemente polieterpolioli con índices de OH en el intervalo de 100 a 1200 mg de KOH/g.

Los polieterpolioli usados preferiblemente presentan por ejemplo una funcionalidad entre 2 y 8, particularmente 3 y 8.

Los polieterpolioles usados preferiblemente como componente (A) se fabrican según procedimientos conocidos por el especialista, por ejemplo se fabrican mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de catalizadores, preferiblemente hidróxidos alcalinos, para empleo.

5 Se usan como óxidos de alquileo la mayoría de veces óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente óxido de 1,2-propileno puro.

Se emplean como moléculas iniciadoras particularmente compuestos con al menos 2, preferiblemente 3 a 8, grupos hidroxilo en la molécula.

10 Se usan como moléculas iniciadoras con al menos 2, preferiblemente 3 a 8 grupos hidroxilo en la molécula, preferiblemente trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbita, manita y sacarosa.

La presente invención se refiere por tanto preferiblemente a la espuma de poliuretano según la invención en la que al menos un polieterpoliol (componente (A)) está basado en al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbita, manita y sacarosa y mezclas de los mismos.

15 Los polieterpolioles usados como componente (A) poseen una funcionalidad preferiblemente de 3 a 8. Además, los polieterpolioles usados como componente (A) poseen índices de hidroxilo preferiblemente de 100 mg de KOH/g a 1200 mg de KOH/g y particularmente 240 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

En una forma de realización preferida, se usa como componente (A) una mezcla de 2, 3, 4 o 5 polieterpolioles que se diferencian por ejemplo por la molécula iniciadora y/o los óxidos de alquileo usados.

20 Se usa por ejemplo como componente (A) una mezcla que contiene al menos un polieterpoliol basado en un polisacárido como componente (a1). El polisacárido es por ejemplo sacarosa.

En una forma de realización preferida, los polieterpolioles usados como componente (a1) no se basan exclusivamente en al menos un polisacárido, sino que usan otros alcoholes polihidroxílicos como base, por ejemplo seleccionados de pentaeritrita y/o dietilenglicol.

25 El polieterpoliol usado como componente (a1) presenta por ejemplo un índice de OH de 100 a 700 mg de KOH/g, preferiblemente de 200 a 600 mg de KOH/g, con especial preferencia de 300 a 500 mg de KOH/g, con muy especial preferencia de 350 a 450 mg de KOH/g.

En otra forma de realización preferida, el polieterpoliol usado como componente (a1) presenta una funcionalidad media de por ejemplo 2 a 6, preferiblemente 3 a 5, con especial preferencia 3,5 a 4,5.

30 En la mezcla de polieterpolioles usada preferiblemente como componente (A), se presenta preferiblemente otro polieterpoliol basado en al menos un monosacárido (a2).

Es un monosacárido en el que está basado el componente (a2), por ejemplo, sorbitol.

35 El polieterpoliol usado como componente (a2) presenta por ejemplo un índice de OH de 200 a 800 mg de KOH/g, preferiblemente de 300 a 700 mg de KOH/g, con especial preferencia de 400 a 600 mg de KOH/g, con muy especial preferencia de 450 a 550 mg de KOH/g.

En otra forma de realización preferida, el polieterpoliol usado como componente (a2) presenta una funcionalidad media de por ejemplo 3 a 7, preferiblemente 4 a 6, con especial preferencia 4,5 a 5,5.

40 Como otro polieterpoliol que se presenta en la mezcla de polieterpolioles usada preferiblemente como componente (A), se presenta como componente (a3) en la mezcla preferiblemente al menos un polieterpoliol basado en al menos un alcohol al menos dihidroxílico.

Los alcoholes al menos dihidroxílicos que se presentan en el componente (a3) pueden ser di-, tri- tetra- o pentahidroxílicos, es decir, que contienen 2, 3, 4 o 5 grupos hidroxilo por molécula.

Es un alcohol al menos dihidroxílico especialmente preferido que se presenta en el componente (a3), por ejemplo, glicerina.

45 En otra forma de realización preferida, el polieterpoliol usado como componente (a3) presenta un índice de OH de por ejemplo 500 a 1100 mg de KOH/g, preferiblemente de 600 a 1000 mg de KOH/g, con especial preferencia de 700 a 900 mg de KOH/g.

En otra forma de realización preferida, el polieterpoliol usado como componente (a3) presenta una funcionalidad media de por ejemplo 1 a 5, preferiblemente 2 a 4, con especial preferencia 2,5 a 3,5.

En una forma de realización especialmente preferida, se usa como componente (A) en la espuma de poliuretano según la invención una mezcla que comprende al menos un polieterpoliol basado en un polisacárido (a1), al menos un polieterpoliol basado en un monosacárido (a2) y al menos un polieterpoliol basado en al menos un alcohol al menos dihidroxílico (a3).

- 5 La presente invención se refiere por tanto preferiblemente a la espuma de poliuretano según la invención en la que se usa como componente (A) una mezcla que comprende al menos un polieterpoliol basado en un polisacárido (a1), al menos un polieterpoliol basado en un monosacárido (a2) y al menos un polieterpoliol basado en al menos un alcohol al menos dihidroxílico (a3).

- 10 El componente (A) se presenta en la espuma de poliuretano según la invención en general a una cantidad de 10 a 60 % en peso, preferiblemente de 20 a 50 % en peso, con especial preferencia de 25 a 45 % en peso, referida respectivamente a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E). Si se usa como componente (A) una mezcla de distintos polieterpolioles, las cantidades citadas se refieren a esta mezcla.

La suma de los componentes (A), (B), (C) y (E) asciende según la invención siempre a 100 % en peso.

Componente (B):

- 15 Como componente (B) en la espuma de poliuretano según la invención está presente al menos un polieterpoliol basado en al menos una amina. En el marco de la presente invención, son adecuados como componente (B) en general todos los polieterpolioles que satisfagan las condiciones citadas.

- 20 Las aminas que se presentan en el componente (B) se seleccionan, por ejemplo, del grupo compuesto por aminas con al menos dos grupos amino primarios en la molécula, preferiblemente se usan diaminas y/o poliaminas aromáticas, por ejemplo fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiamina o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, así como diaminas y poliaminas alifáticas como etilendiamina.

Se usa preferiblemente como molécula iniciadora para el componente (B) tolulendiamina (TDA), en la que puede usarse uno de los isómeros citados o una mezcla de los isómeros citados.

- 25 La presente invención se refiere por tanto preferiblemente a una espuma de poliuretano según la invención en la que la al menos una amina en el componente (B) es tolulendiamina (TDA).

- 30 El componente (B) de la espuma de poliuretano según la invención se obtiene, por ejemplo, haciendo reaccionar un óxido de alquileo, por ejemplo seleccionado del grupo compuesto por tetrahidrofurano, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y mezclas de los mismos, preferiblemente una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, con las aminas citadas. Las condiciones de reacción para esta reacción son en sí conocidas por el especialista.

En otra forma de realización preferida, el polieterpoliol usado como componente (B) presenta un índice de OH de por ejemplo 100 a 700 mg de KOH/g, preferiblemente de 200 a 600 mg de KOH/g, con especial preferencia de 300 a 500 mg de KOH/g, con muy especial preferencia de 350 a 450 mg de KOH/g.

- 35 En otra forma de realización preferida, el polieterpoliol usado como componente (B) presenta una funcionalidad media de por ejemplo 1 a 6, preferiblemente 2 a 5, con especial preferencia 3 a 4,5.

El componente (B) se presenta en la espuma de poliuretano según la invención en general en una cantidad de 10 a 50 % en peso, preferiblemente de 20 a 40 % en peso, con especial preferencia de 25 a 35 % en peso, referida respectivamente a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E).

Componente (C):

- 40 Como componente (C) en la espuma de poliuretano según la invención está presente al menos un poliesterpoliol.

- 45 Los poliesterpolioles usados como componente (C) se fabrican preferiblemente mediante condensación de alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dioles de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol, con ácidos carboxílicos polihidroxílicos de 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 o ácido tereftálico, con reciclados de politereftalato de etileno e isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos o sus anhídridos.

- 50 Se prefieren especialmente poliesterpolioles que se fabrican a partir de anhídrido de ácido ftálico y/o ácido tereftálico y/o reciclados de politereftalato de etileno. Pueden usarse conjuntamente como otras sustancias de partida en la fabricación de poliésteres también sustancias hidrófobas. En las sustancias hidrófobas, se trata de sustancias no hidrosolubles que contienen un resto orgánico apolar así como 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 entre 130 y 1000 g/mol. Pueden usarse por ejemplo ácidos grasos como

ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico, así como grasas y aceites como por ejemplo aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de nuez de coco, aceite de oliva o aceite de sebo. Si los poliésteres contienen sustancias hidrófobas, la proporción de sustancias hidrófobas en el contenido monomérico total del poliésterol asciende preferiblemente a 1 a 30 % en moles, con especial preferencia a 4 a 15 % en moles.

En una forma de realización especialmente preferida, se presenta como componente (C) un poliésterpoliol constituido por anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y ácido oleico.

Los poliésterpolioles usados como componente (C) según la invención poseen una funcionalidad en general de 1,5 a 8, preferiblemente de 1,5 a 5, con especial preferencia de 1,5 a 3.

Los poliésterpolioles usados como componente (C) según la invención poseen en general índices de hidroxilo de 100 mg de KOH/g a 850 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 mg de KOH/g a 400 mg de KOH/g y particularmente de 150 mg de KOH/g a 300 mg de KOH/g.

El componente (C) se presenta en la espuma de poliuretano según la invención en general a una cantidad de 10 a 50 % en peso, preferiblemente de 20 a 40 % en peso, con especial preferencia de 25 a 35 % en peso, referido respectivamente a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E).

Componente (D):

Como componente (D), en la espuma de poliuretano según la invención está presente al menos un poliisocianato. En el marco de la presente invención, pueden emplearse como poliisocianato los diisocianatos y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y particularmente aromáticos habituales.

En particular, se citan por ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno (TDI) y las correspondientes mezclas isoméricas, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI) y las correspondientes mezclas isoméricas, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano, polifenilpolimetilenoisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos de difenilmetano y polifenilpolimetilenoisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianato de toluleno. Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas.

Frecuentemente, se usan también los denominados isocianatos polihidroxílicos modificados, es decir, productos que se obtienen mediante la reacción química de diisocianatos y/o poliisocianatos orgánicos. Se citan como ejemplos diisocianatos y/o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse eventualmente entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados como diisocianato de 2,4'-, 4,4'-difenilmetano, MDI bruto, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno.

Además, pueden encontrar uso también productos de reacción de isocianatos polihidroxílicos con polioles polihidroxílicos, así como sus mezclas con otros diisocianatos y poliisocianatos. Se ha acreditado especialmente como poliisocianato orgánico el MDI bruto con un contenido de NCO de 29 a 33 % en peso.

En una forma de realización preferida, se selecciona el poliisocianato de modo que presente una viscosidad de menos de 1000 mPas, preferiblemente de 100 a 1000, con especial preferencia de 120 a 1000, medida según la norma DIN 53019 a 20 °C.

En otra forma de realización preferida, el poliisocianato usado como componente (D) presenta una funcionalidad media de por ejemplo 1 a 6, preferiblemente 2 a 4, con especial preferencia 2,5 a 3,5.

En una forma de realización especialmente preferida, se presenta como componente (D) una mezcla de diisocianato de 1,4'-difenilmetano con oligómeros funcionales superiores e isómeros (MDI bruto) con un contenido de NCO de 20 a 40 % en masa, preferiblemente de 25 a 35 % en masa, por ejemplo de 31,5 % en masa, y con una funcionalidad media de 2 a 4, preferiblemente de 2,5 a 3,5, por ejemplo de aprox. 2,7.

En la espuma de poliuretano según la invención, se presenta el componente (D) en general a una cantidad de 100 a 250 % en peso, preferiblemente de 160 a 200 % en peso, con especial preferencia de 170 a 190 % en peso, referido respectivamente a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E).

Componente (E):

La espuma de poliuretano según la invención se obtiene mediante reacción de los componentes (A), (B), (C) y (D) citados en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo compuesto por sales de ácidos carboxílicos de 1 a 20 átomos de C, compuestos que contienen amina y mezclas de los mismos como componente (E).

Los compuestos citados como catalizadores son en sí conocidos por el especialista y comercialmente obtenibles.

En una forma de realización de la espuma de poliuretano según la invención, se usan como catalizador en su fabricación sales de ácidos carboxílicos de 1 a 20 átomos de C, que catalizan preferiblemente las reacciones de reticulación hasta alofanatos, Biuret o de trimerización hasta isocianurato.

Son ejemplos de sales adecuadas sales metálicas, especialmente de amonio, sales de metales alcalinos, por ejemplo, sales de Li, Na, K, Rb o Cs, o sales de metales alcalinotérreos, por ejemplo sales de Be, Mg, Ca, Sr o Ba, de los correspondientes ácidos carboxílicos. Preferiblemente, se usan a este respecto las sales de ácidos carboxílicos lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos de 1 a 20 átomos de carbono, seleccionados por ejemplo del grupo compuesto por ácido fórmico, ácido acético, ácido octanoico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido ricinoleico y mezclas de los mismos o ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos de 6 a 20 átomos de carbono, seleccionados por ejemplo del grupo compuesto por ácido benzoico, ácido salicílico y mezclas de los mismos. Son sustituyentes adecuados, por ejemplo, grupos hidroxilo y/o amino.

Los catalizadores especialmente preferidos de esta forma de realización se seleccionan del grupo compuesto por formiato de potasio, acetato de potasio, octoato de potasio, octoato de amonio, 2-hidroxi-*N,N,N*-trimetilformiato de 1-propanamonio, formiato de trimetilhidroxipropilamonio y mezclas de los mismos.

En otra forma de realización según la invención, pueden usarse como catalizadores compuestos que contienen amina que catalizan igualmente la reacción hasta alofanatos, Biuret o la trimerización hasta isocianuratos. Los compuestos que contienen amina preferidos según la invención se seleccionan por ejemplo del grupo compuesto por *N,N',N''*-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina (CAS 15875-13-5), tris-3-dimetilaminopropilamina, pentametildietilentriamina, pentametildieprofilentriamina, trimetilaminoetiletanolamina, dimetilaminoetoxietanol, 2,4,6-tris(dimetilaminoetil)fenol y mezclas de los mismos.

Según esta forma de realización, se prefiere especialmente *N,N',N''*-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina.

Por tanto, la presente invención se refiere con especial preferencia a la espuma de poliuretano según la invención en la que el al menos un catalizador usado como componente (E) se selecciona del grupo compuesto por formiato de potasio, acetato de potasio, octoato de potasio, octoato de amonio, 2-hidroxi-*N,N,N*-trimetilformiato de 1-propanamonio, formiato de trimetilhidroxipropilamonio, *N,N',N''*-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, tris-3-dimetilaminopropilamina, pentametildietilentriamina, pentametildieprofilentriamina, trimetilaminoetiletanolamina, dimetilaminoetoxietanol, 2,4,6-tris(dimetilaminoetil)fenol y mezclas de los mismos.

Además de los catalizadores citados (componente (E)), pueden usarse adicionalmente también según la invención otros catalizadores que aceleran la reacción de grupos isocianato con los grupos reactivos con grupos isocianato. Dichos catalizadores son, por ejemplo, aminas básicas fuertes como, por ejemplo, aminas alifáticas terciarias, imidazoles, amidinas así como alcanolaminas.

El componente (E) se presenta en la espuma de poliuretano según la invención en general a una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 3 % en peso, con especial preferencia de 0,3 a 2 % en peso, referida respectivamente a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E). Si se usa una mezcla de catalizadores, las cantidades citadas son válidas para esta mezcla.

Es esencial para la invención que la espuma de poliuretano según la invención se fabrique en presencia de los catalizadores citados. Así, y mediante la cooperación de los componentes especiales (A), (B), (C) y (D) asociada con el índice de ISO especial, se alcanza una combinación especialmente ventajosa de baja conductividad térmica y buena estabilidad térmica.

Componente (F):

Según la invención, pueden usarse como propelente (componente (F)) en general los propelentes conocidos por el especialista, por ejemplo agua y/o ácidos carboxílicos, particularmente ácido fórmico, que reacciona con grupos isocianato con eliminación de dióxido de carbono. En combinación o en lugar de agua, pueden usarse también los denominados propelentes físicos. A este respecto, se trata de compuestos inertes frente a los ingredientes que son en su mayoría líquidos a temperatura ambiente y se evaporan en condiciones de reacción de uretano. Preferiblemente, el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de 50 °C. Se cuentan entre los propelentes físicos también compuestos que son gaseosos a temperatura ambiente y se incorporan a presión a los ingredientes o se disuelven en ellos, por ejemplo dióxido de carbono, alcanos de bajo punto de ebullición y fluoroalcanos. Los compuestos se seleccionan en su mayoría del grupo compuesto por alcanos y/o cicloalcanos de al menos 4 átomos de carbono, dialquileteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos de 1 a 8 átomos de carbono y tetraalquilsilanos de 1 a 3 átomos de carbono en la cadena alquilo, particularmente tetrametilsilano. Se citan como ejemplos propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiletiléter, metilbutiléter, éster metílico del ácido fórmico, acetona, así como fluoroalcanos que pueden degradarse en la troposfera y por ello ser 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-tetrafluoretano, difluoroetano y heptafluoropropano. Los propelentes físicos citados pueden usarse solos o en combinaciones arbitrarias entre sí.

El componente (F) se presenta en la espuma de poliuretano según la invención en general a una cantidad de 2 a 25 % en peso, preferiblemente de 10 a 20 % en peso, referida respectivamente a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E).

- 5 La espuma de poliuretano según la invención puede contener, además de los componentes citados, eventualmente otros aditivos en sí conocidos por el especialista, por ejemplo reticulantes. Se entiende por un reticulante según la invención un compuesto que presenta un peso molecular de 60 a 400 g/mol y presenta al menos 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Es un ejemplo de ello glicerina.

- 10 Los reticulantes se usan en general a una cantidad de 1 a 10 % en peso, preferiblemente de 2 a 6 % en peso, referida a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E); en otra forma de realización, la espuma de poliuretano según la invención puede contener al menos un alargador de cadena. Se entiende por alargadores de cadena compuestos que presenten un peso molecular de 60 a 400 g/mol y presentan 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Son ejemplos de ello butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol así como etilenglicol.

Los alargadores de cadena se usan en general a una cantidad de 2 a 20 % en peso, referida a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E).

- 15 Reticulantes y alargadores de cadena pueden usarse individualmente o en combinación.

Se seleccionan otros aditivos, por ejemplo, del grupo compuesto por sustancias tensioactivas, estabilizantes, por ejemplo estabilizantes de espuma, reguladores de celda, cargas, colorantes, pigmentos, ignífugantes, antiestáticos, agentes protectores de la hidrólisis, sustancias de acción fungistática y bacteriostática y mezclas de los mismos.

- 20 Son ignífugantes adecuados en general los ignífugantes conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo éteres bromados (ixol), alcoholes bromados como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados como por ejemplo fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y etilendifosfato de tetraquis-(2-cloroetil).

Pueden usarse como otros ignífugantes exentos de halógeno líquidos etanofosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros.

- 25 Los ignífugantes se usan en el marco de la presente invención a una cantidad de 0 a 65 % en peso, preferiblemente de 0 a 60 % en peso, más preferiblemente de 0 a 50 % en peso, referido el % en peso a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E). Si se presentan ignífugantes según la invención, se usan estos en el marco de la presente invención a una cantidad de 2 a 65 % en peso, preferiblemente de 5 a 60 % en peso, más preferiblemente de 5 a 50 % en peso, referido el % en peso a la suma de los componentes (A), (B), (C) y (E).

- 30 Es también esencial según la invención que la relación de grupos OCN a grupos OH, el denominado índice ISO, en la mezcla de reacción para la fabricación de la espuma de poliuretano según la invención ascienda a 145 a 165, con especial preferencia a 150 a 160. Este índice ISO especial causa en combinación con los demás rasgos esenciales según la invención citados la obtención de una espuma de poliuretano que presenta una combinación ventajosa de baja conductividad térmica y estabilidad térmica.

- 35 La presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano según la invención que comprende al menos las siguientes etapas:

- (I) puesta en contacto de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F), para obtener un producto de reacción, y
- (II) espumación del producto de reacción obtenido en la etapa (i).

- 40 Los procedimientos para la fabricación de espumas de poliuretano son en sí conocidos por el especialista. Por ejemplo, la espuma de poliuretano según la invención puede fabricarse de forma discontinua o continua según el procedimiento de prepolímero o preferiblemente según el procedimiento de una etapa con la ayuda de dispositivos de mezclado conocidos (etapas (i) y (II)).

- 45 Se ha probado especialmente ventajoso trabajar según el procedimiento de dos componentes y mezclar los componentes constitutivos (A), (B), (C), (E) y (F) en la etapa (I) hasta un componente polioli, llevar a reacción este con los poliisocianatos (D) y espumar en la etapa (II). Se ha publicado una visión general resumida de la fabricación de espumas de poliuretano y su uso como capa superior o preferiblemente capa interna en elementos de conexión, así como su aplicación como capa aislante en técnicas de refrigeración o calentamiento, p.ej. en el correspondiente o correspondientes capítulos de "Kunststoffhandbuch", vol. 7 "Polyurethane", editado por Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag Múnich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

- 50 Además, la presente invención comprende también el uso de la espuma de poliuretano según la invención para aislamiento, particularmente aislamiento de tubos.

La espuma de poliuretano según la invención se usa preferiblemente para el aislamiento de tubos, por ejemplo de tubos de calefacción a distancia.

En una forma de realización preferida, el sistema de poliuretano según la invención se usa para el aislamiento de tubos de revestimiento de conexión aislados para redes de calefacción a distancia subterráneas según la norma DIN EN 253.

5 Es además objeto de la invención un tubo aislado que contiene una espuma de poliuretano según la invención. El tubo aislado según la invención está por ejemplo constituido por

i) un tubo de servicio,

ii) una capa de material aislante que contiene la espuma de poliuretano según la invención y

iii) un tubo de revestimiento.

10 En el tubo de servicio (i), se trata en general de un tubo de acero con un diámetro externo de 1 a 120 cm, preferiblemente de 4 a 110 cm, y una longitud de 1 a 24 m, preferiblemente de 6 a 16 m.

Sobre el lado externo del tubo de servicio se dispone una capa de material aislante (ii) que contiene la espuma de poliuretano según la invención. Esta capa presente en general un grosor de 1 a 10 cm, preferiblemente de 2 a 5 cm.

15 En una forma de realización preferida, la capa de material aislante presenta una densidad aparente total de menos de 90 kg/m³, preferiblemente de 70 a 87 kg/m³. Se entiende aquí por densidad aparente total la distribución de densidades a lo largo de la sección transversal del tubo y la longitud del tubo.

En otra forma de realización preferida, la capa de material aislante (ii) que contiene la espuma de poliuretano según la invención presenta una conductividad térmica de menos de 27 mW/mK, preferiblemente de 22 a 26,9, medida según la norma EN ISO 8497.

20 El tubo de revestimiento (iii) rodea la capa de material aislante y está compuesto en general por plástico, preferiblemente por polietileno, y presenta habitualmente un grosor de 1 a 30 mm. El diámetro interno del tubo de revestimiento asciende en general a 6 a 140 cm, preferiblemente a 10 a 120 cm.

25 El tubo de revestimiento (iii) puede estar compuesto eventualmente por varias capas que se juntan en un proceso de extrusión. Es un ejemplo de ello la incorporación de láminas multicapa entre la espuma de poliuretano y el revestimiento de PE, conteniendo las láminas al menos una capa metálica para la mejora del efecto de barrera. Se describen tubos de revestimiento adecuados de este tipo en el documento EP-A-960.723.

En una forma de realización especialmente preferida, se trata en el tubo aislado de un tubo de revestimiento de conexión aislado para redes de calefacción a distancia subterráneas que satisface los requisitos de la norma DIN EN 253.

Ejemplos

30 La invención se ilustrará detalladamente con los siguientes ejemplos.

Las formulaciones 1-2 son según la invención, 3-5 son formulaciones comparativas.

Ejemplo	1	2	V3	V4	V5
Poliéter A	18,4	18,5	36	18,55	18,4
Poliéter B	12	12	55,15	12	12
Poliéter C	30	30		30	30
Poliéter D	5	5		5	5
Poliéster A	30	30		30	30
DPG			4		
Estabilizante	2	2	2	2	2
Cat. 1	0,2	0,15	0,95	0,15	0,5
Cat. 2		0,25		0,3	
Cat. 3	0,3				
Agua	2,1	2,1	1,9	2	2,1

Suma	100	100	100	100	100
c-pentano	14	14	15	13	14
IsoPM DI 92140	182	182	176	153	182
Índice ISO	155	156	128	132	156
Densidad aparente en matraz (g/l)	39	40	37	38	39
Conductividad térmica λ_{50} (mW/mK)	25,5	-	27,5	25,2	-
Temperatura de transición vítrea $\tan\delta$ (°C)	195	185	190	178	180
Velocidad de hundimiento de la botella, 40 días, 180 °C	inalterada	inalterada	inalterada	inalterada	inalterada
• Poliéter A: iniciado por sacarosa, pentaeritritol y dietilenglicol, alcoxilado con PO; índice de OH 403 mg de KOH/g, funcionalidad 3,9 • Poliéter E: iniciado por sorbitol, alcoxilado con PO; índice de OH 490 mg de KOH/g, funcionalidad 4,9 • Poliéter C: iniciado por TDA, alcoxilado con PO y EO; índice de OH 390 mg de KOH/g, funcionalidad 3,8 • Poliéter D: iniciado por glicerina, alcoxilado con PO; índice de OH 805 mg de KOH/g, funcionalidad 3 • Poliéster A: producto de esterificación de anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y ácido oleico; índice de OH 210 mg de KOH/g, funcionalidad 2 • DPG: dipropilenglicol; índice de OH 840 mg de KOH/g, funcionalidad 2 • Estabilizante basado en silicona (L 6900 de la compañía Momentive) • Cat. 1: dimetilciclohexilamina • Cat. 2: N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina • Cat. 3: acetato de potasio (al 47 % en etilenglicol) • IsoPMDI 92140 de BASF SE, mezcla de diisocianato de 1,4'-difenilmetano con oligómeros funcionales superiores e isómeros (MDI bruto), con un contenido de NCO de 31,5 % en masa y una funcionalidad media de aprox. 2,7					

La tabla muestra que mediante el uso de un sistema de espuma rígida de PU según la invención puede mejorarse claramente la conductividad térmica a una estabilidad térmica constante.

Procedimientos analíticos:

- 5 Se realizó la determinación de la conductividad térmica en tubos de conexión de revestimiento DN 50 según la norma DIN EN 253:2006-02, apéndice G y la norma ISO 8497.

- Se rellenaron con espuma matraces de aluminio manualmente con una cantidad de carga de 210 g (correspondiente a una densidad aparente de 80 kg/m³). Las roscas sirvieron para una impermeabilización total de los matraces. Se mantienen los matraces de aluminio espumados 30 a 40 días a 180 °C. Después de seccionar los matraces de aluminio, se evalúan ópticamente las modificaciones de color y estructura de celda.
- 10

Se realizó la medida de la temperatura de transición vítrea con la ayuda de un análisis dinámico-mecánico (DMA). Se tomó como temperatura de transición vítrea el máximo del factor de pérdida $\tan\delta$.

REIVINDICACIONES

1. Espuma de poliuretano obtenible mediante reacción de
 - (A) al menos un polieterpoliol como componente (A) basado en al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbita, manita y sacarosa y mezclas de los mismos,
 - (B) al menos un polieterpoliol basado en al menos una amina como componente (B),
 - (C) al menos un poliesterpoliol como componente (C) y
 - (D) al menos un poliisocianato como componente (D),en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo compuesto por sales de ácidos carboxílicos de 1 a 20 átomos de carbono, compuestos que contienen amina y mezclas de los mismos como componente (E) y al menos un propelente como componente (F), ascendiendo la relación de grupos OCN a grupos OH (índice ISO) a 145 a 165.
2. Espuma de poliuretano según la reivindicación 1, **caracterizada porque** al menos una amina del componente (B) es toluilendiamina (TDA).
3. Espuma de poliuretano según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** usa como componente (A) una mezcla que comprende al menos un polieterpoliol basado en un polisacárido (a1), al menos un polieterpoliol basado en un monosacárido (a2) y al menos un polieterpoliol basado en al menos un alcohol al menos dihidroxílico (a3).
4. Procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende al menos las siguientes etapas:
 - (I) puesta en contacto de los componentes (A), (B), (C), (D), (E) y (F) para obtener un producto de reacción, y
 - (II) espumación del producto de reacción obtenido en la etapa (i).
5. Uso de una espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3 para aislamiento.
6. Uso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** es un aislamiento de tubo.
7. Tubo aislado que contiene una espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3.