

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 968**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08J 9/08 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012 E 12809693 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2800769**

54 Título: **Método para producir espumas rígidas de poliuretano y espumas rígidas de poliisocianurato**

30 Prioridad:

02.01.2012 EP 12150016

23.03.2012 EP 12160927

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

23.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KAMPF, GUNNAR

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 560 968 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

Método para producir espumas rígidas de poliuretano y espumas rígidas de poliisocianurato

5 La presente invención se refiere a un método para producir espuma rígida de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato utilizando determinados polioles de poliéter-éster a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos. La presente invención se refiere además a las espumas rígidas obtenidas de esta manera así como a su utilización para producir elementos de tipo sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles. Además, la presente invención está dirigida a los componentes polioli que sirven de fundamento.

10 La preparación de espumas rígidas de poliuretano mediante la reacción de di- o poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados con un compuesto de alto peso molecular que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, principalmente con polioles de poliéter, provenientes de la polimerización de óxido de alquileo, o polioles de poliéster provenientes de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes de extensión de cadena y/o de reticulación, propelentes y otros adyuvantes y/o aditivos, se conoce y se describe en numerosas publicaciones de la literatura especializada y de patentes.

15 En el contexto de la presente divulgación los términos "poliol de poliéster", "poliesterol", "alcohol de poliéster" y la abreviatura "PESOL" se utilizan de manera equivalente.

20 Al utilizar polioles de poliéster es habitual utilizar policondensados provenientes de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodiolos y/o alcanotrioles, o bien dioles de éter. Pero también es posible procesar residuos de poliéster y, principalmente aquí, residuos de tereftalato de polietileno (PET) o de tereftalato de polibutileno (PBT). Para esto se conoce y se ha descrito una serie completa de métodos. El fundamento de algunos métodos es la conversión del poliéster en un diéster de ácido tereftálico, por ejemplo en tereftalato de dimetilo. En la DE-A 100 37 14 y US-A 5,051,528 se describen transesterificaciones de este tipo utilizando metanol y catalizadores de transesterificación.

25 También se conocen que los ésteres a base de ácido tereftálico son superiores a los ésteres a base de ácido ftálico respecto de su comportamiento frente al fuego, tal como se describen, por ejemplo, en la WO 2010/043624.

Al utilizar los polioles de poliéster a base de ácidos carboxílicos aromáticos o de sus derivados (tales como el ácido tereftálico o el anhídrido de ácido ftálico) para producir espumas rígidas de poliuretano (PU), la alta viscosidad de los polioles de poliéster se hace notable de manera negativa, ya que de esta manera la viscosidad de las mezclas con los poliésteres se incrementa y como resultado se dificulta ostensiblemente la mezcla con el isocianato.

30 De la EP-A 1 058 701 se conocen polioles de poliéster con baja viscosidad que se obtienen mediante transesterificación de una mezcla de derivados de ácido ftálico, dioles, polioles y materiales hidrófugos a base de grasa.

35 Además, en determinados sistemas para producir espumas rígidas de PU, por ejemplo utilizando glicerina como componente poliéster alcohólico de alta funcionalidad, pueden resultar problemas con una insuficiente estabilidad dimensional, es decir que el producto de espuma se deforma ostensiblemente después de desmoldarse o después del rango de presión al procesar de acuerdo con el proceso de banda doble.

40 En caso de incendio, el problema del comportamiento de las espumas rígidas de PU hasta ahora tampoco se ha resuelto para todos los sistemas de manera satisfactoria. A manera de ejemplo, al utilizar trimetilolpropano (TMP) como componente de poliéster alcohólico de alta funcionalidad, en caso de incendio puede formarse un compuesto tóxico.

45 En la producción de espumas rígidas un problema general es la formación de defectos superficiales, preferiblemente en la superficie límite con las capas metálicas de cubierta. Estos defectos superficiales de la espuma causan la formación de una superficie metálica desigual en los elementos tipo sándwich y frecuentemente conducen a una no conformidad óptica del producto. Un mejoramiento de la superficie de la espuma reduce la frecuencia de aparición de tales defectos superficiales y de esta manera conduce a un mejoramiento óptico de la superficie de los elementos tipo sándwich.

50 Las espumas rígidas de poliuretano muestran con frecuencia una alta fragilidad, lo cual puede conducir a formación de grietas en la espuma al cortar las espumas, debido a un desarrollo fuerte de polvo y alta sensibilidad de la espuma, o en el caso del aserrado de la espuma, ante todo al aserrar elementos de unión con capas metálicas de cubierta y un núcleo de espuma de isocianato.

También es deseable en términos generales proporcionar sistemas con una reactividad propia tan alta como sea posible a fin de minimizar el empleo de catalizadores.

Es objeto de la invención suministrar polioles de poliéster a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de espumas rígidas de PU con baja fragilidad. Además es objeto de la invención proporcionar un componente polioliol que contiene los polioles de poliéster, el cual tenga una alta reactividad propia.

5 Además, otros objetos de la invención fueron mejorar la estabilidad dimensional de los productos finales de PU, o en cualquier caso no empeorarla, y también reducir, o por lo menos no empeorar, la formación de compuestos tóxicos en caso de incendio. Además, debía mejorarse la capacidad de procesamiento respecto de la formación de defectos superficiales.

10 Además, los polioles de poliéster debían presentar una baja viscosidad con el fin de poder dosificarse y mezclarse bien durante la preparación de las espumas rígidas de PU. La solubilidad de los agentes propelentes, por ejemplo del pentano en el componente polioliol, también debía ser tan buena como fuera posible.

Este objeto se logra mediante un método para producir espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, el cual comprende la reacción de

A) al menos un poliisocianato,

B) al menos un polioliol de poliéter-éster, que puede obtenerse mediante esterificación de

15 b1) 10 a 70 % molar de una composición de ácido dicarboxílico que contiene

b11) 50 a 100 % molar, respecto de la composición de ácido dicarboxílico, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los mismos,

b12) 0 a 50 % molar, respecto de la composición de ácido dicarboxílico b1), de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos,

20 b2) 2 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácido graso,

b3) 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o aniones alcoxi de los mismos,

b4) 2 a 50 % molar de un polioliol de poliéter con una funcionalidad superior o igual a 2 y un índice OH de 300 a 1250 mg de KOH/g, preparado por alcoxilación de un polioliol con una funcionalidad mayor a 2,

25 cada caso respecto de la cantidad total de los componentes b1) a b4), donde los componentes b1) a b4) suman 100 % molar,

C) opcionalmente otros polioles de poliéster que se diferencian de aquellos del componente B),

D) al menos un polioliol de poliéter, y

E) opcionalmente agente ignífugo,

30 F) uno o varios agentes propelentes (de soplado),

G) catalizadores, y

H) opcionalmente otros adyuvantes o aditivos,

en cuyo caso la proporción en masa de la suma de los componentes B), y opcionalmente C), al componente D) es de al menos 7.

35 Además, es objeto de la presente invención un componente polioliol que contiene los componentes B) a H) previamente mencionados, en cuyo caso la proporción en masa de la suma de los componentes B) y opcionalmente C) al componente B) es de al menos 7.

40 Otros objetos de la presente invención son espumas rígidas de poliuretano y espumas rígidas de poliisocianurato que pueden obtenerse según el método de la invención, así como su utilización para la producción de elementos tipo sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles.

A continuación la invención se explicará con más detalle. Las combinaciones de modalidades preferidas no abandonan el contexto de la presente invención. Esto aplica principalmente en referencia a las modalidades caracterizadas como preferidas de los componentes individuales A) a H) de la presente invención. Las modalidades

descritas a continuación en el contexto de los componentes B) a H) se refieren tanto al método de la invención y a las espumas que pueden obtenerse de esa manera, como también a los componentes polioli de la invención.

Componente B

5 En el contexto de la presente divulgación los términos "poliol de poliéster" y "poliesterol" tienen un significado igual, así como también los términos "poliol de poliéter" y "polieterol".

10 El componente b11) contiene preferiblemente al menos un compuesto que se selecciona del grupo que consiste en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico (PSA) y ácido isoftálico. De manera particularmente preferida el componente b11) contiene al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET) y anhídrido de ácido ftálico (PSA). De manera muy particularmente preferida, el componente b11) contiene anhídrido de ácido ftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), ácido tereftálico o mezclas de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados del componente b11) se seleccionan de manera particularmente preferida de los ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de ácido dicarboxílico previamente mencionados y en especial del ácido tereftálico y/o tereftalato de dimetilo (DMT). El ácido tereftálico y/o DMT en el componente b11) conducen a poliésteres B) con propiedades ignífugas particularmente buenas. En este caso, el ácido tereftálico se prefiere de manera particular, ya que en contraste con DMT puede impedir la aparición de productos de disociación perturbadores.

20 En términos generales, los ácidos dicarboxílicos alifáticos o sus derivados (componente b12) están contenidos en 0 a 30 % molar, preferiblemente 0 a 10 % molar en la composición de ácido dicarboxílico b1). De manera particularmente preferida la composición de ácido dicarboxílico no contiene b1) ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos y de esta manera está compuesta en 100% molar de uno o de varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados, en cuyo caso se prefieren los mencionados previamente.

Preferentemente se emplea el componente b2) en cantidades de 3 a 20 % molar, particularmente preferible de 5 a 18 % molar.

25 El componente b3) se emplea preferiblemente en cantidades de 20 a 60 % molar, preferiblemente de 25 a 55 % molar, particularmente preferible de 30 a 45 % molar.

El componente b4) se emplea preferiblemente en cantidades de 2 a 40 % molar, preferiblemente de 8 a 35 % molar, particularmente preferible de 15 a 25 % molar.

30 En una modalidad de la invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) se compone de un ácido graso o de una mezcla de ácidos grasos, de uno o de varios ésteres de glicerina de ácidos grasos o de mezclas de ácidos grasos y/o de uno o de varios monoésteres de ácido graso tal como, por ejemplo, biodiesel, ésteres de metilo de ácido graso; el componente b2) se compone preferiblemente de un ácido graso o de una mezcla de ácidos grasos; el componente b2) se compone específicamente de un ácido graso o de una mezcla de ácidos grasos y/o de biodiesel y en especial el componente b2) se compone de un ácido graso o de una mezcla de ácidos grasos.

35 En una modalidad preferida de la invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) se selecciona del grupo compuesto por aceite de ricino, ácidos grasos polihidroxilados, ácido ricinoleico, ácido esteárico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de maní, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, 40 aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosa silvestre, aceite de cártamo, aceite de nuez, sebo animal, por ejemplo sebo de res, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo, biodiesel, ésteres metílico de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos que se basan en ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido 45 araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, así como ácidos grasos mixtos.

50 En una modalidad particularmente preferida de la presente invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) es ácido oleico, biodiesel, aceite de soja, aceite de colza o sebo, particularmente preferible ácido oleico, biodiesel, aceite de soja, aceite de colza o sebo de res, específicamente ácido oleico o biodiesel y en especial ácido oleico. El ácido graso o el derivado de ácido graso mejoran, entre otras cosas, la solubilidad del agente propelente durante la producción de espuma rígida de poliuretano.

El componente b2) de manera muy particularmente preferida no comprende triglicérido, principalmente no contiene aceite o grasa. La glicerina que se libera por la esterificación o la transesterificación a partir del triglicérido empeora la estabilidad dimensional de la espuma rígida, tal como se describió antes. Por lo tanto, los ácidos grasos y derivados de ácidos grasos preferidos en el contexto del componente b2) son los ácidos grasos mismos así como

los mismos monoésteres alquílicos de ácidos grasos o monoésteres alquílicos de mezclas de ácidos grasos, principalmente los mismos ácidos grasos y/o biodiesel.

5 El diol alifático o cicloalifático b3) se selecciona preferentemente del grupo compuesto por etilenglicol, dietilen glicol, propilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol y 3-metil-1,5-pentandiol y aniones alcoxi de los mismos. Particularmente se prefiere el diol alifático b3) monoetilenglicol o dietilen glicol, principalmente dietilen glicol.

10 El componente b4) puede prepararse principalmente con ayuda de hidróxido de potasio o de una amina en calidad de catalizador. La utilización de KOH requiere sin embargo un paso adicional de procesamiento. En una modalidad preferida de la presente invención, el catalizador de amina para producir el componente b4) se selecciona del grupo que contiene dimetilolanolamina (DMEOA), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de los mismos, particularmente se prefiere imidazol.

Preferiblemente se emplea un poliol de poliéter b4), con una funcionalidad mayor a 2, tal que se haya producido mediante alcoxilación de un poliol con una funcionalidad mayor o igual a 3.

15 De acuerdo con la invención, el poliol de poliéster b4) tiene una funcionalidad mayor a 2. Preferiblemente tiene una funcionalidad mayor o igual a 2,7, principalmente mayor o igual a 2,9. En términos generales, tiene una funcionalidad menor o igual a 6, preferiblemente menor o igual a 5, particularmente preferible menor o igual a 4.

El poliol de poliéter b4) se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por los productos de conversión de sorbitol, poliglicerina, glicerina, trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol o sus mezclas con un óxido de alqueno.

20 En una modalidad de la presente invención el poliol de poliéter b4) puede obtenerse mediante reacción de un poliol, que tiene una funcionalidad mayor a 2, con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. De manera particularmente preferida el poliol de poliéter b4) puede obtenerse mediante alcoxilación con óxido de etileno, lo cual conduce a espuma rígida de poliuretano con propiedades mejoradas de protección frente al fuego.

25 El poliol de poliéter b4) puede obtenerse preferiblemente mediante alcoxilación, de preferencia etoxilación, de un poliol seleccionado del grupo compuesto por sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas, particularmente preferible de un poliol seleccionado del grupo compuesto por trimetilolpropano y glicerina.

En una modalidad especial de la invención el poliol de poliéter b4) está compuesto del producto de reacción de glicerina con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. De esta manera resulta una estabilidad particularmente alta durante el almacenamiento del componente B.

30 En otra modalidad especial de la invención el poliol de poliéter b4) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. De esta manera también resulta una estabilidad particularmente alta durante el almacenamiento del componente B).

35 De acuerdo con la invención, el poliol de poliéter b4) tiene un índice de OH en el intervalo de 300 a 1250 mg KOH/g, preferiblemente de 300 a 950 mg KOH/g, particularmente preferible de 500 a 800 mg KOH/g. En este intervalo pueden lograrse propiedades mecánicas particularmente favorables, así como propiedades de protección frente a incendio.

Preferiblemente se utilizan por kilogramo de poliol de poliéter-éster B) al menos 200 mmol, particularmente preferible al menos 400 mmol, principalmente preferible al menos 600 mmol, especialmente preferible al menos 800 mmol, en especial al menos 1000 mmol del componente b4).

40 En una modalidad preferida de modo particular de la invención, el poliol de poliéter b4) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en cuyo caso el índice de OH del poliol de poliéter b4) se encuentra en el intervalo de 500 a 800 mg de KOH/g, preferiblemente de 500 a 650 mg de KOH/g.

45 En una modalidad principalmente preferida de la invención el poliol de poliéter b4) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en cuyo caso el índice de OH del poliol de poliéter b4) se encuentra en el intervalo de 500 a 800 mg de KOH/g, preferiblemente de 500 a 650 mg de KOH/g, y el diol alifático o cicloalifático b3) es dietilen glicol, y el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) es ácido oleico.

50 El poliol de poliéter-éster B) tiene preferiblemente una funcionalidad media ponderada mayor que o igual a 2, preferiblemente mayor que 2, particularmente preferible mayor que 2,2 y principalmente mayor que 2,3, lo cual conduce a una densidad superior de reticulación del poliuretano producido de esta manera y así, a mejores propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano.

5 Para producir polioles de poliéter-éster, los ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos y/o sus derivados y los alcoholes polihídricos pueden policondensarse en ausencia de catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de manera conveniente en una atmósfera de gas inerte tal como el nitrógeno, en el material fundido a temperaturas de 150 a 280°C, preferiblemente de 180 a 260°C opcionalmente a presión reducida hasta un número ácido deseado el cual es ventajosamente menor que 10, preferiblemente menor que 2. De acuerdo con una modalidad preferida, la mezcla de esterificación es policondensada a las temperaturas ya mencionadas hasta un número ácido de 80 a 20, preferiblemente 40 a 20, a presión normal y a continuación a una presión menor que 500 mbar, preferiblemente de 40 a 400 mbar. Como catalizadores de esterificación se toman en consideración, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. La policondensación también puede, no obstante, realizarse en fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para separar mediante destilación azeotrópica el agua de condensación.

15 Para preparar los polioles de poliéter-éster se policondensan los ácidos policarboxílicos y/o sus derivados y alcoholes polihídricos, ventajosamente en una proporción molar de 1 : 1 a 2,2, preferentemente 1 : 1,05 a 2,1 y particularmente preferible 1 : 1,1 a 2,0.

Los polioles de poliéter-éster tienen en general un peso molecular promedio en número de 300 a 3000, preferiblemente de 400 a 1000 y principalmente 450 a 800.

20 En general, la participación de los polioles de poliéter-éster B) de la invención es de al menos 10 % en peso, preferiblemente de al menos 20 % en peso, particularmente preferible de al menos 40 % en peso y en especial de al menos 50% en peso, respecto de la suma de los componentes B) a H).

Para producir las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con el método de la invención, además de los polioles de poliéster (polioles de poliéter-éster B) especiales ya descritos, que se utilizan en componentes estructurales ya conocidos per se, sobre los cuales pueden proporcionarse los siguientes detalles.

Componente A

25 En el contexto de la presente invención, por poliisocianatos se entiende un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir que la funcionalidad es de al menos 2. Cuando los poliisocianatos empleados, o una mezcla de varios poliisocianatos, no tienen una funcionalidad unitaria, entonces el valor medio ponderado en número de la funcionalidad del componente A) empleado es de al menos 2.

30 Como poliisocianatos A) se toman en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos y, preferiblemente, los aromáticos polifuncionales conocidos per se. Tales isocianatos polifuncionales son conocidos per se o pueden prepararse mediante métodos conocidos per se. Los isocianatos polifuncionales también pueden emplearse principalmente como mezclas de manera que el componente A) contiene en este caso de diferentes isocianatos polifuncionales. Isocianatos polifuncionales que se toman en consideración como poliisocianato tienen dos (en lo sucesivo llamados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

35 En particular pueden mencionarse, principalmente: diisocianatos de alquileno con 4 a 12 átomos de carbono en el residuo alquileno, tales como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, y preferiblemente 1,6-diisocianato de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano así como mezclas cualesquiera de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno así como las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-d ciclohexilmetano así como las mezclas isoméricas correspondientes, y preferiblemente poliisocianatos aromáticos como diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las mezclas isoméricas correspondientes, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,2'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno.

40 Principalmente son adecuados los diisocianatos de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianatos de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5- diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, 2,4- y/o -2,6-ciclohexandiisocianato de 1-metilo y diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-d ciclohexilmetano.

55 Con frecuencia también se utilizan poliisocianatos modificados, es decir productos que pueden obtenerse mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos y que tienen al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. Principalmente pueden mencionarse poliisocianatos que contienen grupos de éster, urea, biureta, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Particularmente se prefieren como poliisocianatos del componente A) las siguientes modalidades:

- i) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de tolueno (TDI), principalmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- 5 ii) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), principalmente 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligoméricos, el cual también se denomina polifenilpolimetilenisocianato o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenil metano previamente mencionados, o MDI crudo, el cual se obtiene al producir MDI, o mezclas de al menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular previamente mencionado;
- 10 iii) mezclas de al menos un isocianato aromático según la modalidad i) y al menos un diisocianato aromático según la modalidad ii).

Como poliisocianato se prefiere de manera muy particular el diisocianato de difenilmetano polimérico. El diisocianato de difenilmetano polimérico (en lo sucesivo mencionado como MDI polimérico) es una mezcla de MDI binuclear y productos de condensación oligoméricos y por lo tanto son derivados de diisocianato de difenilmetano (MDI). Los poliisocianatos también pueden estar compuestos preferiblemente de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

El MDI polimérico contiene, además de MDI binuclear, uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad mayor a 2, principalmente 3 o 4 o 5. El MDI polimérico se conoce y con frecuencia se denomina isocianato de polifenilpolimetileno o también MDI oligomérico. MDI polimérico habitualmente está construido a partir de una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Habitualmente se emplea MDI polimérico en mezcla con MDI monomérico.

La funcionalidad (media) de un poliisocianato que contiene MDI polimérico puede variar en un intervalo de aproximadamente 2,2 hasta aproximadamente 5, principalmente de 2,3 a 4, principalmente de 2,4 a 3,5. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales a base de MDI con funcionalidades diferentes es principalmente el MDI crudo el cual puede obtenerse al producir MDI como producto intermedio.

Los isocianatos polifuncionales o las mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI son conocidos y se venden, por ejemplo, en BASF Polyurethanes GmbH con el nombre de Lupranat®.

La funcionalidad del componente A) es al menos de dos, principalmente de al menos 2,2 y particularmente preferible de al menos 2,4. La funcionalidad del componente A) es preferiblemente de 2,2 a 4 y particularmente preferible de 2,4 a 3.

El contenido de grupos isocianatos del componente A) es preferiblemente de 5 a 10 mmol/g, principalmente de 6 a 9 mmol/g, particularmente preferible de 7 a 8,5 mmol/g. El experto en la materia conoce que el contenido de grupos isocianatos en mmol/g y el llamado peso de equivalencia en g/equivalente se encuentran en una proporción recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g resulta el contenido en % en peso de acuerdo con ASTM D-5155-96 A.

En una modalidad particularmente preferida, el componente A) se compone de al menos un isocianato o polifuncional seleccionado de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el contexto de esta modalidad preferida, el componente (a1) contiene de manera particularmente preferida diisocianato de difenilmetano oligomérico y tiene una funcionalidad de al menos 2,4.

La viscosidad del componente A) empleado puede variar en un intervalo amplio. El componente A) tiene preferiblemente una viscosidad de 100 a 3000 mPa*s, particularmente preferible de 200 a 2500 mPa*s.

Componente C

Poliolios de poliéster C) adecuados que se diferencian de los poliolios de poliéter-éster B), pueden prepararse a manera de ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos o de mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono.

Como ácidos dicarboxílicos se toman en consideración principalmente ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Asimismo pueden emplearse derivados de estos ácidos dicarboxílicos tales como por ejemplo, tereftalato de dimetilo. Los ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse en este caso tanto de manera individual como también en mezcla. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres también pueden utilizarse los derivados correspondientes de ácido dicarboxílico tales como, por ejemplo, ésteres de ácido

dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se utilizan preferentemente ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en mezcla o solos. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se utilizan preferiblemente mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, glutárico y adípico en proporciones de cantidad por ejemplo de 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y principalmente ácido adípico. Ejemplos de alcoholes di- y polihídricos, principalmente dioles son: etanodiol, dietilen glicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Principalmente se utilizan etanodiol, dietilen glicol, 1,4-butandiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, principalmente mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. También pueden emplearse en polioles de poliéster a partir de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaproico.

Para preparar los otros polioles de poliéster C) también se toman en consideración materiales de partida con base biológica y/o sus derivados tales como, por ejemplo, aceite de ricino, ácidos grasos polihidroxilados, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de maní, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosa silvestre, aceite de cártamo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo, y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcido, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico. En general, la proporción en peso de los polioles de poliéster-éster B) a los polioles de poliéster C) es de al menos 0,1, preferiblemente de al menos 0,25, particularmente preferible de al menos 0,5 y principalmente de al menos 0,8.

En una modalidad principalmente preferida no se hacen reaccionar otros polioles de poliéster C).

Componente D

De acuerdo con la invención, como componente D) se utiliza al menos un poliol de poliéster D). Los polioles de poliéster D) pueden producirse de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono con hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, alcóxidos de metal alcalino tales como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, o los catalizadores amínicos de alcoxilación tales como dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y/o derivados de imidazol, utilizando al menos una molécula iniciadora que contiene enlazados 2 a 8, preferiblemente 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis tales como pentacloruro de antimonio, éter dimetílico de fluoruro de boro o arcillas para blanqueamiento.

Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahydrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden utilizarse individualmente, alternándose uno después de otro o como mezclas. Óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, particularmente se prefiere óxido de etileno.

Como moléculas iniciadoras se toman en consideración: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, opcionalmente diaminas sustituidas con N-mono alquilo, N,N- y N,N'-dialquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquilo, tal como opcionalmente etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, 1,3-propilendiamina, 1,3- y 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano, mono- y dialquilosustituidas. Particularmente se prefieren las aminas diprimarias mencionadas, por ejemplo etilendiamina.

Como moléculas iniciadores también se toman en consideración: alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas como, por ejemplo, dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas como, por ejemplo, trietanolamina, y amoniaco.

Preferiblemente se utilizan alcoholes dihidricos o polihídricos tales como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilen glicol (DEG), dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

Los polioles de poliéster D), preferiblemente polioles de polioxiopropileno y polioles de polioxi-etileno, tienen una funcionalidad preferiblemente de 2 a 6, particularmente preferible de 2 a 4, principalmente de 2 a 3 y en especial de 2 y pesos moleculares medios numéricos de 150 a 3000 g/mol, preferentemente de 200 a 2000 g/mol y principalmente de 250 a 1000 g/mol.

En una modalidad preferida de la invención se usa conjuntamente un diol alcoxlado, preferiblemente un diol etoxilado, por ejemplo etilenglicol etoxilado, como poliol de poliéter D); preferentemente en este caso se trata de un polietilen glicol.

5 En una modalidad especial de la invención, el componente de polieterol D) se compone exclusivamente de polietilen glicol, preferiblemente con un peso molecular medio de 250 a 1000 g/mol.

En términos generales, la fracción de polioles de poliéter D) es de 0 a 11 % en peso, preferiblemente de 2 a 9 % en peso, particularmente preferible de 4 a 8 % en peso, respecto de la suma de los componentes B) a H).

10 De acuerdo con la invención, la proporción de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es mayor que 7, preferiblemente mayor que 7,5, particularmente preferible mayor que 8, principalmente preferible mayor que 10 y especialmente preferible mayor que 12.

Además, la proporción de masa según la invención de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es menor que 80, preferiblemente menor que 40, particularmente preferible menor que 30, principalmente preferible menor que 20, especialmente preferible menor que 16 y en especial menor que 14.

Componente E

15 Como agentes ignífugos E) pueden utilizarse en general los agentes ignífugos conocidos del estado de la técnica. Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, ésteres bromados, éteres bromados (Ixol) o alcoholes bromados tales como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados tales como fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), tricresilfosfato, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloroetilo)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, Ester dietílico de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos que contienen halógeno y que son habituales en el comercio. Como agentes ignífugos líquidos pueden utilizarse otros fosfatos o fosfonatos como fosfonato de dietileno (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK).

25 Además de los agentes ignífugos ya mencionados también pueden utilizarse agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandible o derivados de ácido cianúrico como, por ejemplo, melamina o mezclas de al menos dos agentes ignífugos tales como, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina así como opcionalmente almidón de maíz o polifosfatos de amonio, melamina, grafito expandible y opcionalmente poliésteres aromáticos para hacer las espumas de poliuretano resistentes a las llamas.

30 Agentes ignífugos preferidos no tienen grupos reactivos con isocianato. Los agentes ignífugos son preferiblemente líquidos a temperatura ambiente. Particularmente se prefieren TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK.

En términos generales la participación del agente ignífugo E) es de 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso, particularmente preferible de 8 a 25 % en peso, respecto de los componentes B) a H).

35 Componente F

Los agentes de soplado o propelentes F) que se utilizan para la producción de las espumas rígidas de poliuretano incluyen preferentemente agua, ácido fórmico y mezclas de los mismos. Estos reaccionan con grupos isocianato para formar dióxido de carbono y en el caso de ácido fórmico se forman dióxido de carbono y monóxido de carbono. Puesto que estos propelentes liberan el gas mediante una reacción química con los grupos isocianato, estos se denominan propelentes químicos. También pueden emplearse propelentes físicos tales como hidrocarburos con puntos bajos de ebullición. Principalmente son adecuados líquidos que son inertes frente a los poliisocianatos A) y tienen puntos de ebullición por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 50 °C a presión atmosférica, de modo que se evaporan por influencia de la reacción exotérmica de poliadición. Ejemplos de tales líquidos utilizados preferentemente son alcanos tales como heptano, hexano, n- e iso-pentano, de preferencia mezclas industriales de n- y iso-pentanos, n- e iso-butano y propano, cicloalcanos como ciclopentano y/o ciclohexano, éteres tales como furano, éter dimetílico y éter dietílico, cetonas como acetona y metiletilcetona, ésteres alquílicos de ácido carboxílico como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo, e hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetano, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. También pueden utilizarse mezclas entre sí de estos líquidos con bajo punto de ebullición y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. También son adecuados tales ácidos carboxílicos orgánicos como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que contienen grupos carboxilo.

Preferiblemente no se utilizan hidrocarburos halogenados. En calidad de propelentes químicos se utilizan preferiblemente agua, mezclas de agua y ácido fórmico, o ácido fórmico, los propelentes químicos particularmente

preferidos son mezclas de agua y ácido fórmico o ácido fórmico. Como propelentes físicos preferiblemente se utilizan isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano.

5 En tal caso, los propelentes químicos pueden utilizarse solos, es decir sin adición de propelentes físicos, o conjuntamente con propelentes físicos. Los propelentes químicos se utilizan preferiblemente conjuntamente con propelentes físicos, en cuyo caso se prefiere el uso de mezclas de ácido fórmico y agua o de ácido fórmico puro conjuntamente con isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano.

10 Los propelentes se disuelven total o parcialmente en el componente poliol (es decir, B+C+D+E+F+G+H) o se dosifican directamente por medio de un mezclador estático al componente poliol antes de espumar. El agua, las mezclas de ácido fórmico y agua o el ácido fórmico habitualmente se encuentran disueltos total o parcialmente en el componente poliol y el propelente físico (por ejemplo pentano) y opcionalmente el residuo del propelente químico se dosifican "online".

Al componente poliol se adiciona in situ pentano, eventualmente una parte del propelente químico así como parcial o totalmente el catalizador. Los adyuvantes y aditivos también están contenidos en la mezcla de poliol así como también el agente ignífugo.

15 La mezcla empleada del propelente o de la mezcla de propelente se encuentra en 1 a 45 % en peso, preferentemente 1 a 30 % en peso, particularmente preferible 1,5 a 20 % en peso, cada caso respecto de la suma de los componentes B) a H).

20 Si agua, ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico y agua sirven como propelente, entonces preferiblemente se adicionan al componente poliol (B+C+D+E+F+G+H) en una cantidad de 0,2 a 10 % en peso, respecto del componente B). La adición del agua, del ácido fórmico o de la mezcla de ácido fórmico y agua puede efectuarse en combinación con la adición de los otros propelentes descritos. Preferiblemente se emplean ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico y agua en combinación con pentano.

Componente G

25 Como catalizadores G) para la producción de espumas rígidas de poliuretano se utilizan principalmente compuestos que aceleran vigorosamente la reacción de los compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, principalmente los grupos hidroxilo, de los componentes B) a H) con los isocianatos A).

30 De manera conveniente se utilizan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N,N,N-tetrametilbutandiamina, N,N,N,N-tetrametilhexandiamina-1,6, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-bisabaciclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabaciclo.(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo N,N',N"-tris-

35 (dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietilendiamina. Aunque también son adecuadas las sales de metal tales como cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferentemente sales de estaño tales como octoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutil estaño, así como principalmente mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

40 Como catalizadores también se toman en consideración: aminas tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio y alcóxidos de metal alcalino tales como metilato de sodio e isopropilato de potasio, carboxilatos de metal alcalino tales como las sales de metal alcalino de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y opcionalmente grupos OH ubicados lateralmente. Preferiblemente se utilizan 0,001 a 10 partes en peso de catalizador o de combinación de catalizadores respecto (es decir calculado) de 100 partes en peso del componente B). También existe la posibilidad de dejar transcurrir las reacciones sin catálisis. En este caso se aprovecha la actividad catalítica de polioles iniciados con aminas.

45

50 Cuando se utiliza un gran exceso de poliisocianato durante el espumado, como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos NCO en exceso, recíprocamente también se toman en consideración como catalizadores: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales con iones de amonio o metal alcalino, especialmente carboxilatos de amonio o de metal alcalino, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR resistentes al fuego, que se utilizan preferiblemente en espuma rígida industrial, por ejemplo en la construcción como paneles de aislamiento o elementos tipo sándwich.

55 Otros datos sobre los materiales de partida mencionados y otros pueden tomarse de la literatura especializada, por ejemplo del Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos), tomo VII, poliuretanos, editorial Carl Hanser Verlag Múnich, Viena, 1ª., 2ª. y 3ª. Ediciones, 1966, 1983 y 1993.

Componente H

5 A la mezcla de reacción para preparar las espumas rígidas de poliuretano todavía pueden adicionarse opcionalmente otros adyuvantes y/o aditivos H). Pueden mencionarse, por ejemplo, sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, materiales de carga, colorantes, pigmentos, protectores de hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

10 Como sustancias tensioactivas se toman en consideración, por ejemplo, compuestos que sirven para apoyar la homogeneización de los materiales de partida y opcionalmente también son adecuados para regular la estructura de la celda de los plásticos. Pueden mencionarse, por ejemplo, emulsionantes como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos tales como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos como por ejemplo sales de metal alcalino o de amonio de ácido dodecylbencenosulfónico o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma como los polímeros mixtos de siloxano-oxalquileno y otros polisiloxanos orgánicos, alquilfenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ácido ricinoleico, aceite rojo de Turquía y aceite de maní; y reguladores de celda tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para mejorar el efecto emulsionante, la estructura de la celda y/o la estabilización de la espuma, también son adecuados los acrilatos oligoméricos con residuos de polioxilquileno y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se aplican habitualmente en cantidades de 0,01 a 10 partes en peso respecto (es decir calculado) a 100 partes en peso del componente B).

20 Como materiales de carga, principalmente materiales de carga con efecto de refuerzo, se entienden los materiales de carga habituales, conocidos per se, orgánicos e inorgánicos, agentes de refuerzo, agentes de peso, agentes para mejoramiento del comportamiento a la abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc. En particular pueden mencionarse a manera de ejemplo: materiales de carga inorgánicos como minerales de silicato, por ejemplo filosilicatos como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotila y talco, óxidos metálicos tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales de metal como creta, barita y pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio, entre otros. Particularmente se utilizan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y co-precipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales fibrosos sintéticos y naturales como wollastonita, fibras de metal y principalmente de fibras de diferente longitud las cuales opcionalmente pueden estar alisadas. Como materiales de carga orgánicos se toman en consideración, por ejemplo, carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros injertados así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster sobre un fundamento de ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos y/o alifáticos y principalmente fibras de carbono.

35 Los materiales de carga inorgánicos y orgánicos pueden utilizarse individualmente o como mezclas se adicionan ventajosamente a la mezcla de reacción en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferentemente de 1 a 40 % en peso, respecto del peso de los componentes A) a H), aunque en cuyo caso el contenido de tapices, fieltros y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores hasta 80% en peso respecto del peso de los componentes A) a H).

40 Pueden extraerse datos más detallados sobre los adyuvantes y aditivos de la literatura especializada, por ejemplo de la monografía de J.H. Sayers y K.C. Frisch "High Polymers" tomo XVI, Polyurethanes, parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o 1964, o el Kunststoff-Handbuch (Manual de plásticos), Polyurethane, volumen VII, editorial Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1ª. y 2ª. ediciones, 1966 y 1983.

Otro objeto de la presente invención es un componente polioliol que contiene:

10 a 90 % en peso de los polioles de poliéter-éster B),

0 a 60 % en peso de los otros polioles de poliéster C),

0,1 a 11 % en peso de los polioles de poliéter D),

45 2 a 50 % en peso de agente ignífugo E),

1 a 45 % en peso de propelente F),

0,5 a 10 % en peso de catalizadores G), y

0,5 a 20 % en peso de otros adyuvantes y/o aditivos H),

50 respectivamente tal como se han definido antes y en cada caso respecto del peso total de los componentes B) a H), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso, y en cuyo caso la proporción de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es al menos de 7.

El componente polioliol comprende de manera particularmente preferida

50 a 90 % en peso de los polioles de poliéter-éster B),

0 a 20 % en peso de los otros polioles de poliéster C),

2 a 9 % en peso de los polioles de poliéter D),

5 5 a 30 % en peso de agente ignífugo E),

1 a 30 % en peso de propelente F),

0,5 a 10 % en peso de catalizadores G), y

0,5 a 20 % en peso de otros adyuvantes y aditivos H),

10 respectivamente tal como se definieron previamente y en cada caso respecto del peso total de los componentes B) a H), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso y en cuyo caso la proporción de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es al menos de 7,5.

15 Además, la proporción de masa según la invención de la suma de los componentes B) y opcionalmente C) al componente D) en los componentes polioliol de la invención es preferentemente menor que 80, preferiblemente menor que 40, particularmente preferible menor que 30, principalmente preferible menor que 20, especialmente preferible menor que 16 y en especial menor que 14.

20 Para producir las espumas rígidas de poliuretano según la invención los poliisocianatos orgánicos A) modificados opcionalmente, los polioles de poliéter-éster B) especiales según la invención, opcionalmente los otros polioles de poliéster C), los poliéteroles D) y los otros componentes E) a H) se mezclan en tales cantidades que la proporción de equivalencia de los grupos NCO de los poliisocianatos A) a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes B), opcionalmente C) y D) hasta H), es de 1 a 6:1, preferentemente 1,6 a 5:1 y principalmente 2,5 a 3,5:1.

La invención se explicará con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

25 Se emplearon los siguientes polioles de poliéster (poliesteroles 1 y 3) o polioles de poliéter-éster (poliesterol 2 y poliesterol 4).

El poliesterol 1 (comparación): producto de esterificación de 34 % molar de ácido tereftálico, 9% molar de ácido oleico, 40 % molar de dietilen glicol y 17 % molar de glicerina con una funcionalidad de hidroxilo de 2,33, un índice de hidroxilo de 244 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 20,3 % en peso.

30 Poliesterol 2 (de acuerdo con la invención): producto de esterificación de 31 % molar de ácido tereftálico, 8 % molar de ácido oleico, 43 % molar de dietilen glicol y 18 % molar de un poliéter a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un índice de hidroxilo de 535 mg de KOH/g. El poliéster presenta una funcionalidad de hidroxilo de 2,31, un índice de hidroxilo de 238 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 14,7 % en peso.

35 Poliesterol 3 (comparación): producto de esterificación de 30,5 % molar de anhídrido de ácido ftálico, 12 % molar de ácido oleico, 39,5 % molar de dietilen glicol y 18 % molar de trimetilolpropano con una funcionalidad de hidroxilo de 2,22, un índice de hidroxilo de 247 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 24,9 % en peso.

40 Poliesterol 4 (de acuerdo con la invención): producto de esterificación de 25 % molar de anhídrido de ácido ftálico, 15 % molar de ácido oleico, 37 % molar de dietilen glicol y 23 % molar de un poliéter a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg de KOH/g. El poliéster presenta una funcionalidad de hidroxilo de 2,22, un índice de hidroxilo de 244 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterol de 24,5 % en peso.

Determinación de curado y de fragilidad de la espuma rígida de poliuretano

45 El curado se determinó mediante la prueba de perno. Para este propósito se ha comprimido con una máquina de ensayos de tracción/presión un perno de acero con un casquete esférico de 10 mm de radio hasta 10 mm de profundidad en la espuma forma de hongo 2,5; 3; 4; 5; 6 y 7 minutos después de haber mezclado los componentes de la espuma de poliuretano en un vaso de poliestireno. La fuerza máxima en N requerida para esto es una medida del curado de la espuma.

5 Como medida para la fragilidad de la espuma rígida de poliisocianurato se determinó un momento en el tiempo en el cual la superficie de la espuma rígida presentaba zonas de ruptura visibles durante la prueba con perno (ruptura durante la prueba de perno). La fragilidad también se determinó directamente después del espumado presionando la espuma subjetivamente (fragilidad subjetiva) y se calificó de acuerdo con un sistema de notas de 1 a 6, donde 1 significa que la espuma es apenas frágil y 6 significa que la espuma presenta una alta fragilidad.

Determinación de la reactividad propia del sistema de poliuretano

Los sistemas de poliuretano descritos a continuación se ajustaron mediante la variación de la concentración del catalizador de poliuretano a un tiempo unitario de fraguado. En el caso de que un sistema necesite una baja concentración de catalizador, esto significa que el sistema presenta una alta reactividad propia.

10 **Ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos 1 y 2**

Preparación de espumas rígidas de poliuretano (variante 1)

Los isocianatos y también los componentes reactivos con isocianato se espumaron conjuntamente con los propelentes, catalizadores y todos los otros aditivos en una proporción de mezcla constante de polioliol a isocianatos de 100 : 190.

15 **Componente polioliol:**

79 partes en peso de poliésterol según los ejemplos o ejemplos comparativos

6 partes en peso de poliésterol a partir de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg de KOH/g

13 partes en peso de agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)

20 **2,0 partes en peso de estabilizante B8443 (estabilizante que contiene silicona)**

Aditivos:

15,0 partes en peso de pentano S 80:20 (compuesto de 80% en peso de n-pentano y 20 % en peso de iso-pentano)

1,9 partes en peso de agua, aproximadamente

1,6 partes en peso de solución de acetato de potasio (47 % en peso en etilenglicol)

25 **además solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol) para ajustar el tiempo de fraguado, en lo sucesivo también llamado catalizador 1.**

Componente isocianato:

190 partes en peso de Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo polimérico (PMDI), con una viscosidad aproximada de 500 mPa*s a 25 °C de BASF SE)

30 **Los componentes se mezclaron intensamente por medio de un agitador de laboratorio. La densidad aparente se ajustó en este caso a contenido constante de pentano de 15,0 partes variando el contenido de agua a 32 +/- 1 g/L. El tiempo de fraguado también se ajustó a 49 +/- 1 s variando el contenido de la solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol) (catalizador 1).**

Los resultados se recopilan en la tabla 1.

35 **Tabla 1:**

	Poliol de poliéster 1	Poliol de poliéster 2	Poliol de poliéster 3	Poliol de poliéster 4
Curado				
2,5 min	36	39	32	35
3 min	47	47	39	42
4 min	66	63	57	56
Suma (2,5; 3 und 4 min)	149	149	128	133
Fragilidad (subjetiva)	6	2,5	6	2
Ruptura en prueba de perno	3 min	sin ruptura	2,5 min	sin ruptura

ES 2 560 968 T3

	Poliol de poliéster 1	Poliol de poliéster 2	Poliol de poliéster 3	Poliol de poliéster 4
Catalizador 1	1	0,4	0,9	0,6

En este caso es evidente que los polioles de poliéster 2 y 4 según la invención disminuyen la fragilidad del material aislante y aumentan la reactividad propia del sistema sin tener un efecto negativo en el curado de la espuma.

Ejemplos 3 y 4 y ejemplos comparativos 3 y 4

5 Producción de espumas rígidas de poliuretano (variante 2)

El espumado se efectuó de manera análoga a la variante 1, en cuyo caso el agua, propelente químico utilizado en la variante 1, se reemplazó en la variante 2 por solución de ácido fórmico (85% en peso en agua) como propelente químico.

10 Los componentes se mezclaron por medio de un agitador de laboratorio. La densidad aparente se ajustó en este caso a contenido constante de pentano de 15,0 partes variando el contenido de solución de ácido fórmico (85 % en peso en agua) a 32 +/- 1 g/L. El tiempo de fraguado también se ajustó a 51 +/- 1 s variando el contenido de la solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol; (catalizador 1)).

Los resultados se recopilan en la tabla 2.

Tabla 2

	Poliol de poliéster 1	Poliol de poliéster 2	Poliol de poliéster 3	Poliol de poliéster 4
Curado				
2,5 min	28	34	24	31
3 min	36	42	31	38
4 min	55	56	46	50
Suma (2,5; 3 und 4 min)	119	132	101	119
Fragilidad (subjativa)	6	4,5	6	3
Ruptura en prueba de perno	2,5 min	4 min	3 min	5 min
Catalizador 1	3,2	1,6	2,7	2,2

15 En este caso se reconoce de manera ostensible que los poliesteroles 2 y 4 de la invención disminuyen la fragilidad del material aislante y aumentan la propia reactividad del sistema sin tener un efecto negativo en el curado de la espuma.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de
- A) al menos un poliisocianato,
- B) al menos un poliol de poliéter-éster que puede obtenerse mediante esterificación de
- 5 b1) 10 a 70 % molar de una composición de ácido dicarboxílico que contiene
- b11) 50 a 100 % molar, respecto de la composición de ácido dicarboxílico, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los mismos,
- b12) 0 a 50 % molar, respecto de la composición de ácido dicarboxílico b1), de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos,
- 10 b2) 2 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos o derivados de ácidos grasos,
- b3) 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o aniones alcoxi de los mismos,
- b4) 2 a 50 % molar de un poliol de poliéter con una funcionalidad mayor que o igual a 2 y un índice de OH de 300 a 1250 mg de KOH/g, producido mediante alcoxilación de un poliol con una funcionalidad mayor que 2,
- 15 cada caso respecto de la cantidad total de los componentes b1) a b4), en cuyo caso los componentes b1) a b4) suman 100 % molar,
- C) opcionalmente otros polioles de poliéster que se diferencian de aquellos del componente B),
- D) al menos un poliol de poliéter,
- E) opcionalmente agentes ignífugos,
- 20 F) uno o varios propelentes,
- G) catalizadores, y
- H) opcionalmente otros adyuvantes o aditivos,
- en cuyo caso la proporción de masa de la suma de los componentes B) y opcionalmente C) al componente D) es de al menos 7.
- 25 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de masa de los polioles de poliéter-éster B) a los otros polioles de poliéster C), que se diferencian de aquellos del componente B), es de al menos 0,1.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque no se hacen reaccionar otros polioles de poliéster C).
4. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el alcohol de poliéter b4) tiene una funcionalidad > 2.
- 30 5. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el alcohol de poliéter b4) se preparan mediante alcoxilación de un poliol seleccionado del grupo compuesto por sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas.
6. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el alcohol de poliéter b4) se prepara mediante alcoxilación con óxido de etileno.
- 35 7. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente b11) contiene uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de polietileno, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico y ácido isoftálico.
8. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la composición de ácido dicarboxílico b1) no contiene ácidos dicarboxílicos alifáticos b12).
- 40 9. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) se selecciona del grupo compuesto de aceite de ricino, ácidos grasos polihidroxilados, ácido

- ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de maní, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo,
- 5 aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa silvestre, aceite de cártamo, aceite de nuez y ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.
- 10 10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) se selecciona del grupo compuesto de ácido oleico y éster metílico de ácido oleico (oleato de metilo).
11. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los dioles alifáticos o cicloalifáticos b3) se seleccionan del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol y 3-metil-1,5-pentandiol y aniones alcoxi de los mismos.
- 15 12. Espuma rígida de poliuretano que puede obtenerse según el proceso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Utilización de la espuma rígida de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 12 para producir elementos tipo sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles.
- 20 14. Componente polioli para producir espumas rígidas de poliuretano que contiene
- 10 a 90 % en peso de los polioles de poliéter-éster B),
- 0 a 60 % en peso de los otros polioles de poliéster C),
- 0,1 a 11 % en peso de los polioles de poliéter D),
- 2 a 50 % en peso de agente ignífugo E),
- 25 1 a 45 % en peso de propelente F),
- 0,5 a 10 % en peso de catalizadores G),
- 0,5 a 20 % en peso de otros adyuvantes y/o aditivos H),
- cada caso tal como se ha definido en una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en cuyo caso la proporción de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es de al menos 7.