

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 686**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/40** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08J 9/00** (2006.01)  
**C08K 9/04** (2006.01)  
**C08J 9/14** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2010 E 10153764 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2230266**

54 Título: **Agente de compatibilización para la mejora de la estabilidad al almacenaje de mezclas de polioles**

30 Prioridad:

**17.03.2009 DE 102009001595**

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

**29.06.2017**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**GLOS, MARTIN;  
LANDERS, RÜDIGER;  
NAUMANN, MATTHIAS y  
EMMRICH, EVA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 620 686 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

Agente de compatibilización para la mejora de la estabilidad al almacenaje de mezclas de polioles

5 La invención se refiere a composiciones novedosas constituidas por partículas y medios soporte como agente de compatibilización para la mejora de la estabilidad al almacenaje de al menos dos o más polioles no miscibles entre sí, estando contenidos polioles basados en materias primas regenerativas, y al empleo de las mezclas de polioles compatibilizadas de este modo para la obtención de espumas mediante reacción de las mezclas de polioles con poliisocianatos, formándose espumas de poliuretano y/o poliisocianurato y/o poliurea.

10 En el ámbito de esta solicitud, se debe entender por homogéneas aquellas mezclas de dos o más componentes de poliol no miscibles entre sí, que no presentan separación de fases visible macroscópicamente. Estas mezclas de polioles pueden presentar sustancias sólidas en forma dispersada, así como representar emulsiones que no experimentan, o experimentan solo una separación de fases retardada. Las mezclas de polioles aplicadas en la técnica están constituidas por al menos dos, pero frecuentemente más de dos componentes de poliol de diferente polaridad, o bien hidrofilia, que hacen los componentes parcialmente inmiscibles, o solo parcialmente miscibles entre sí. La separación de fases de estas mezclas conduce a problemas en el caso de empleo, a modo de ejemplo de  
15 espumado para dar espumas de poliuretano.

En esta solicitud, las composiciones constituidas por partículas y un medio soporte, que favorecen la formación de tales mezclas de polioles homogéneas, se denominan agentes de compatibilización. Además de estos agentes de compatibilización, las mezclas de poliol pueden contener en caso dado, a modo de ejemplo, agua, otros disolventes, agentes propulsores, sustancias sólidas o también otros agentes aditivos y adyuvantes.

20 Las mezclas de poliol como tales con conocidas en el estado de la técnica como componente de poliol para la obtención de espumas de poliuretano. Por consiguiente, los agentes de compatibilización se emplean para la compatibilización u homogeneización de polioles no miscibles sin problema. El concepto de compatibilización se emplea como concepto introductorio en la literatura especializada, aunque el proceso corresponde en principio a una homogeneización o emulsión. Por lo tanto, una mezcla de poliol compatible muestra una apariencia monofásica  
25 macroscópicamente.

30 Las espumas de poliuretano se utilizan en múltiples aplicaciones, por ejemplo en frigoríficos, paneles de aislamiento, asientos de automóvil o colchones para el aislamiento térmico, para la absorción de energía y para la absorción de sonido. Por lo tanto es necesario obtener poliuretanos con diferentes especificaciones/parámetros ajustados exactamente. A estos parámetros importantes pertenecen, a modo de ejemplo, propiedades mecánicas, la densidad y el tiempo de moldeo.

En el caso de obtención técnica de espumas de poliuretano se emplean polioles, y en especial mezclas de polioles, como componente reactivo para la reacción con poliisocianatos. Las propiedades de la espuma formada dependen en medida especial de la estructura y de la composición química de las mezclas de polioles empleadas.

35 En la industria de PU (sector de espuma) se emplean los más diversos tipos de polioles. De este modo, por ejemplo existe la clasificación según poliéter-polioles y poliéster-polioles, según la apariencia de la estructura química de los compuestos.

40 Además, en el caso de polioles se establecen diferencias según la vía de síntesis de esta importante clase de compuestos. De este modo, los polioles se pueden basar en materias primas regenerativas y, por consiguiente, corresponder al concepto moderno de regenerabilidad. Por lo tanto, tales polioles obtenidos a partir de materias primas regenerativas se denominan NOPs (natural oil based polyols). A éstos pertenecen los representantes, por ejemplo, de aceites vegetales o extractos de materias primas vegetales, en cuya obtención no se requieren, o se requiere sólo un número reducido de modificaciones químicas/pasos de síntesis.

El documento EP 0 543 250 describe una mezcla basada en amidinas estabilizada contra disgregación, que contiene hidrógeno activo.

45 El documento US 4485032 describe composiciones constituidas por polioles de peso molecular incompatibles y etilenglicol, que se compatibilizan, es decir, se mezclan entre sí mediante adición de urea y ureas substituidas.

50 Las tendencias actuales son, por ejemplo, el empleo de polioles de base natural (NOPs), que se mezclan con polioles convencionales basados en petróleo, o más generalmente el empleo de al menos dos polioles, que presentan diferentes polaridades, por ejemplo mediante diferentes contenidos en óxido de etileno de anillo abierto. En ambos casos se produce el problema de que los polioles a espumar (a elaborar) ya no son solubles entre sí, y la mezcla de polioles representa una emulsión o dispersión que, frecuentemente, es estable al almacenaje solo de manera limitada; en el ámbito de la solicitud, tales mezclas se denominan incompatibles entre sí.

En el documento US 20070238800 se describe una composición estable al almacenaje, reactiva frente a isocianatos, que contiene al menos un 10 % de un poliol basado en aceite vegetal, describiéndose para la mejora de la estabilidad al almacenaje etoxilato de nonilfenol con al menos 25 OE (unidades óxido de etileno).

5 En este caso se describen solo mezclas complejas de polieterpolioles con poliol basado en aceite de ricino, que comprende al menos cinco componentes. Los problemas de solubilidad con poliesterpolioles y polioles basados en aceite vegetal, descritos en esta solicitud, no se pueden solucionar con el método descrito en este caso. Sobre todo porque, además del empleo de polioles basados en aceite vegetal, se deben emplear concomitantemente polioles sintéticos.

10 El documento DE 2341294 describe mezclas de polihidroxipoliéteres no miscibles entre sí, que se pueden transformar en sistema monofásico mediante adición de sustancias inertes tensioactivas inorgánicas con una superficie específica de 10 a 800 m<sup>2</sup>/g. En este caso se menciona que se requieren agitadores de alta velocidad, es decir, fuerzas de cizallamiento intensas para incorporar sustancias en las mezclas. Sin embargo, los fabricantes de mezclas de polioles no disponen frecuentemente de agitadores apropiados para poder aplicar tales fuerzas de cizallamiento en medida técnica. Además, el manejo de las sustancias sólidas descritas en este caso, que tienen  
15 frecuentemente densidades aparentes muy reducidas, representa un gasto elevado. Este gasto técnico elevado representa un gran inconveniente en este procedimiento.

Especialmente si una mezcla de polioles correspondiente no se puede emplear inmediatamente tras su obtención, o no existe ninguna posibilidad de agitar la misma constantemente hasta empleo para mantenerla homogénea, es necesaria imperiosamente una estabilidad al almacenaje correspondiente. Para el espumado, las mezclas de polioles se mezclan frecuentemente con todos los componentes necesarios, excepto el isocianato, y la mezcla se transporta en esta forma y se almacena hasta el espumado. A tal efecto se pueden añadir a los polioles las sustancias conocidas y necesarias según el estado de la técnica, como por ejemplo agentes propulsores, estabilizadores, catalizadores, colorantes, agentes ignífugos, así como otras sustancias adyuvantes, que se requieren para la elaboración, la obtención y el empleo de la espuma. Tales mezclas de poliol que contienen aditivos se denominan también "sistemas", o "componente A" en el ámbito europeo.  
20  
25

Tras una consideración más detenida, bajo el concepto mezcla de polioles se entiende tanto las propias mezclas de polioles, como también mezclas que contienen los aditivos descritos anteriormente.

30 Para una empleabilidad múltiple de la mezcla de polioles es necesario que éstos se puedan utilizar directamente en el lugar y en el momento de su empleo, con un gasto lo más reducido posible. En este contexto se debe entender en especial la presencia de la mezcla de polioles en forma homogénea, como se define anteriormente. Esto es especialmente significativo si las mezclas de polioles no se pueden emplear directamente, sino que se deben almacenar en las diferentes condiciones de transporte y almacenaje que se presentan en la práctica (carga de temperatura, temperaturas variables, posibilidad de agitación deficiente, etc).

35 Métodos habituales en la práctica para la obtención y para la conservación de la homogeneidad, o bien la inhibición de la separación de fases de los sistemas, consisten en mantener en movimiento los componentes en el tanque de reserva y distribución con mecanismos agitadores costosos, o mediante trasiego continuo. No obstante, una inhibición de la separación de los componentes y una homogeneización suficiente no se pueden garantizar siempre con seguridad incluso con estas medidas técnicas costosas.

40 En el caso de una homogeneización insuficiente, en la mezcla con los poliisocianatos, la estequiometría, es decir, la proporción predeterminada de polioles en la mezcla de polioles, de la mezcla reactiva, ya no es correcta en los intervalos de no homogeneidad. El cumplimiento de los parámetros importantes necesarios de los componentes ajustados entre sí ya no se garantiza en estos casos, lo que tiene por consecuencia la obtención de espumas de poliuretano deficientes.

45 Por lo tanto, se ha intentado superar estos inconvenientes bajo empleo de agentes auxiliares dispersantes y/o emulsionantes.

50 De este modo, en el documento WO 2005/085310 se propone una composición de prepolímero, en especial para la generación de espumas de montaje de poliuretano y aislantes, conteniendo la composición de prepolímero prepolímeros de poliuretano de la reacción de un primer componente, que comprende poliesterpolioles hidrófobos con al menos dos grupos hidroxilo, y un segundo componente, que comprende poliisocianatos con al menos dos grupos isocianato, que está caracterizada por que los poliesterpolioles son, al menos parcialmente, productos de esterificación de aceites vegetales o animales con ácidos di- y/o tricarbóxicos aromáticos, sus ésteres o anhídridos, así como polioles.

Según el documento EP 0909792 se describen composiciones de poliuretano de 1 componente que contienen un polímero sintético (T) como emulsionante, así como dos polioles, que, por lo demás, no son miscibles entre sí. Las

mezclas obtenidas de este modo comprenden sistemas polímeros sintéticos bastante complejos, que son accesibles solo mediante síntesis costosa. Los compatibilizadores indicados en el estado de la técnica son difíciles de incorporar en las mezclas de poliol, o se pueden obtener solo a través de síntesis en varias etapas complejas y, por lo demás, las mezclas contienen componentes que no se pueden emplear del mismo modo en todas las campos técnicos de aplicación de espumas de poliuretano o incluso son incompatibles. La tarea de la presente invención era superar los inconvenientes del estado de la técnica y poner a disposición nuevos agentes de compatibilización para composiciones de poliol no miscibles. Sorprendentemente se descubrió que las partículas dispersadas son aptas para cumplir estas tareas. Por lo tanto, un objeto de la invención son agentes de compatibilización que contienen una dispersión de partículas en un medio soporte, también llamado fase en dispersión, su empleo como medio de homogeneización para al menos dos polioles no miscibles entre sí, estando contenidos polioles basados en materias primas regenerativas, caracterizado por que se emplean partículas que adoptan una función estabilizadora de interfase, y de este modo evitan la separación de fases y mejoran la estabilidad al almacenaje de la mezcla de poliol.

Se supone que la fase en dispersión, el medio soporte, se disuelve en una de las fases líquidas de la mezcla de polioles incompatible, y las partículas "liberadas" migran después a la interfase, y desarrollan su acción emulsionante en la misma.

Como componente del agente de compatibilización se pueden emplear partículas que son seleccionadas a partir del grupo de óxidos semimetálicos, óxidos metálicos (a modo de ejemplo de Al, Si, Ti, Fe, Cu, Zr, B etc.), óxidos mixtos, nitruros, carburos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, resinas de silicona, siliconas y/o sílice, y/o polímeros orgánicos, pudiendo estar modificadas superficialmente, en caso dado, como por ejemplo hidrofobizadas o parcialmente hidrofobizadas todas estas clases de partículas citadas. Para la hidrofobización o hidrofobización parcial se puede emplear, a modo de ejemplo, un compuesto del grupo de silanos, siloxanos, compuestos amónicos cuaternarios, polímeros catiónicos y ácidos grasos, o sus aniones.

Además se emplean preferentemente partículas nanoescalares en al menos una dimensión o partículas nanoestructuradas o nanoobjetos en los agentes de compatibilización. En el ámbito de la presente invención se entiende por partículas nanoescalares, partículas nanoestructuradas o nanoobjetos, materiales que son nanoescalares en una, dos o tres dimensiones externas, preferentemente al menos en una dimensión en un tamaño de 1 a 100 nm, como por ejemplo nanoplaquetas, nanovarillas y nanopartículas. En la presente invención se entiende por partículas nanoestructuradas materiales, o bien partículas que presentan una estructura interna nanoescalar. Son representantes típicos, por ejemplo, agregados y aglomerados de nanoobjetos. A las partículas a emplear según la invención corresponde la propiedad de migrar a la interfase entre líquidos no miscibles entre sí debido a su estructura superficial y/o a causa de su modificación, y adoptar allí una función tensioactiva análoga a un emulsionante. La superficie de las partículas puede estar completa o parcialmente hidrofobizada. Una medida de la hidrofobización es, a modo de ejemplo, el índice de metanol o el índice de ascenso, e indica con ello la humectabilidad (con agua) de la partícula frente a un medio. El índice de metanol, o también el método de ángulo de contacto THETA según la ecuación de Lukas-Washburn, ofrecen la posibilidad de poder derivar al menos aproximadamente la hidrofobia de una superficie de partícula, como se presenta, a modo de ejemplo, en el documento DE 10260323. Según la norma DIN EN ISO 862: 1995-10, la hidrofobia se define como la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo de moléculas de presentar un comportamiento exófilo frente a agua, es decir, éstas muestran la tendencia de no penetrar en agua o abandonar la fase acuosa.

Para la valoración del agente de compatibilización según la invención y de las mezclas de polioles obtenidas con el mismo, homogeneizadas, compatibilizadas, es decir, homogeneizadas, se sigue la disgregación/el cremaje de una mezcla de polioles (compatible) a temperatura constante durante el tiempo. Si en el intervalo de menos de 24 horas es identificable una separación de fases a nivel macroscópico, el resultado es insuficiente. Por el contrario, la mezcla de polioles se considera compatibilizada mediante adición de los agentes de compatibilización objeto de la invención, si una separación de fases de menos de un 6 por ciento en volumen, preferentemente menos de un 3 por ciento en volumen, y en especial menos de un 1,5 por ciento en volumen, se efectúa en el intervalo de 24 horas a temperatura ambiente.

De modo muy especialmente preferente, las partículas son de naturaleza inorgánica y presentan, en caso dado, una modificación superficial orgánica.

Componentes especialmente preferentes de los agentes de compatibilización son partículas que presentan un tamaño medio de partícula primaria en al menos una dimensión de < 1000 nm, preferentemente < 500 nm, y de modo especialmente preferente de 1 a 100 nm. El tamaño de partícula primaria se puede determinar de modo conocido por el especialista, a modo de ejemplo a través de REM, TEM, DLS o dispersión lumínica estática, etc. El tamaño de partícula primaria se determina preferentemente mediante la valoración óptica de una imagen elaborada mediante microscopía electrónica de transmisión.

Para la estabilización de mezclas de polioles son apropiadas partículas nanoescalares, preferentemente inorgánicas, por ejemplo partículas de sílice, que son obtenibles, a modo de ejemplo, como soles, o bien dispersiones. Del mismo

modo son apropiadas partículas de sílice oxídicas, por ejemplo tipos de Aerosil pirógenos, tipos de Sipernat precipitados, o partículas de sílice obtenidas según el proceso de Stöber.

Como co-emulsionantes, en el procedimiento según la invención se pueden emplear generalmente sustancias que se absorben sobre las partículas, catiónicas, no iónicas, anfóteras o no iónicas. Por consiguiente, en el procedimiento según la invención se pueden emplear como co-emulsionantes para partículas con potencial zeta negativo en especial compuestos seleccionados a partir del grupo de agentes tensioactivos catiónicos. Como co-emulsionantes catiónicos se pueden emplear, por ejemplo, los productos disponibles bajo los nombres comerciales VARISOFT 470 P, VARISOFT TC-90, VARISOFT 110, VARISOFT PATC, AROSURF TA-100, ADOGEN 442-100 P, ADOGEN 432, ADOGEN 470, ADOGEN 471, ADOGEN 464, VARIQUAT K 300, VARIQUAT B 343, VARIQUAT 80 ME, REWOQUAT 3690, REWOQUAT WE 15, REWOQUAT WE 18, REWOQUAT WE 28 o REWOQUAT CR 3099 de Evonik Goldschmidt GmbH (los citados productos escritos en mayúsculas son marcas registradas de Evonik Goldschmidt GmbH). En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente bromuro o cloruro de cetiltrimetilamonio (VARISOFT 300) o VARISOFT PATC como co-emulsionantes catiónicos. Del mismo modo, como co-emulsionantes se pueden emplear también trialquilaminas, como por ejemplo aminas terciarias, como trioctilamina, dimetildodecilamina, dimetilhexadecilamina, dimetildecilamina, dimetiloctadecilamina, dimetillaurilamina, dimetilestearilamina o didecilmetilamina. Para partículas con potencial zeta positivo se pueden seleccionar como co-emulsionantes en especial compuestos seleccionados a partir del grupo de agentes tensioactivos aniónicos, como por ejemplo laurilsulfato sódico, lauriletersulfato sódico, sulfosuccinatos, como REWOPOL SB DO 75, alquileterfosfatos, aniones de ácidos grasos, N-acilaminoácidos, sulfonatos de olefina o sulfonatos de alquilbenceno. Los co-emulsionantes pueden favorecer o también optimizar la acción del compatibilizador en forma de partículas.

Los agentes de compatibilización según la invención se obtienen preferentemente en forma sensiblemente exenta de co-emulsionantes ulteriores. Si a pesar de ello se emplean co-emulsionantes adicionalmente, se utiliza un 0 a un 10 % en peso, referido a la fracción de partículas dispersadas, preferentemente un 0,05 a un 8 % en peso, y de modo especialmente preferente un 0,2 a un 5 % en peso.

Otro objeto de la invención son composiciones que están exentas de emulsionantes no en forma de partículas. Si por motivos técnicos de aplicación no se puede prescindir de un emulsionante no en forma de partículas, éstos están contenidos en cantidades de > un 0 a menos de un 10 % en peso.

También es posible el empleo de partículas, a modo de ejemplo modificadas con silanos y organopolisiloxanos. En este caso son preferentes partículas oxídicas, por ejemplo partículas de sílice pirógenas, precipitadas, u obtenidas según el proceso de Stöber, pero esto no excluye el empleo de otros materiales en forma de partículas.

Tal modificación superficial se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante el empleo de dimetilpolisiloxanos bloqueados en posición terminal con grupos trimetilsiloxi, dimetilpolisiloxanos cíclicos,  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxanos, metilfenilsiloxanos cíclicos, metilfenilpolisiloxanos bloqueados en posición terminal con grupos trimetilsiloxi y/o copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano bloqueados en posición terminal con grupos trimetilsiloxi, en caso dado en presencia de un catalizador apropiado (a modo de ejemplo carbamato amónico o hidróxidos alcalinos), y en caso dado también temperaturas elevadas.

Agentes de modificación superficial pueden ser, a modo de ejemplo, trimetilclorosilano, hexametildisilazano, (met)acriloxipropiltrialcoxisilanos, aminopropiltrialcoxisilanos, polidimetilsiloxanos, polisiloxanos, que portan grupos Si-H, o ácidos carboxílicos puros, agentes de quelatización o polímeros fluorados. Además, también es posible el empleo de silanos con restos alquilo al menos parcialmente fluorados, a modo de ejemplo grupos 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorocilo o 3,3,3-trifluorpropilo.

Si la modificación superficial se lleva a cabo con silanos, preferentemente se pueden emplear organosilanos hidrolizables, que presentan adicionalmente al menos un resto no hidrolizable. Tales silanos se representan mediante la fórmula general (I)



con

R = grupos no hidrolizables iguales o diferentes,

X = grupos hidrolizables iguales o diferentes o grupos hidroxilo, y

n = 1, 2, 3 o 4.

En la fórmula general (I), los grupos hidrolizables X pueden ser, a modo de ejemplo, H, grupos halógeno (F, Cl, Br, I), alcoxi (preferentemente metoxi, etoxi, i-propoxi, n-propoxi o butoxi), ariloxi (preferentemente fenoxi), aciloxi (preferentemente acetoxo o propioniloxi), acilo (preferentemente acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino. Además, en el caso de la fórmula general (I) en los restos R no hidrolizables se puede tratar de restos con o sin grupos funcionales. De este modo, R en la fórmula general (I) sin grupos funcionales puede ser, a modo de ejemplo, un resto alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo, alquilarilo o aralquilo. Los restos R y X pueden presentar, en caso dado, uno o varios substituyentes habituales, como por ejemplo halógeno o alcoxi. La modificación superficial con organopolisiloxanos se puede efectuar mediante enlace covalente o adsorción. Son ejemplos de tales clases de sustancias organopolisiloxanos modificados en posición terminal y/o en peine con cadenas de poliéter o poliéster.

5 Del mismo modo, para la modificación superficial de las partículas se pueden emplear polisiloxanos monofuncionales, a modo de ejemplo  $\alpha$ -halógeno,  $\alpha$ -alcoxi y  $\alpha$ -hidroxidimetilpolisiloxanos bloqueados en posición terminal con grupos trimetilsililo.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de los agentes de compatibilización según la invención, incorporándose las partículas en el medio soporte.

15 En el caso de las partículas según la invención, por regla general se trata de materiales de granularidad muy fina, que forman polvo en gran medida y, por consiguiente, son difíciles en el manejo. A tal efecto se requieren instalaciones especiales, que no se encuentran disponibles generalmente para muchos fabricantes de mezclas de polioliol, o bien significarían una inversión adicional.

20 La incorporación de las partículas en el medio soporte se efectúa por regla general mediante aplicación de fuerzas de cizallamiento elevadas. En este caso se pueden emplear los métodos para la incorporación de sustancias auxiliares en líquidos conocidos según el estado de la técnica, como por ejemplo dispersadores, molinos (molinos de perlas o chorro), extrusoras o amasadoras. Si la incorporación se lleva a cabo a temperatura elevada, también se pueden adoptar como medios soporte sustancias que son sólidas a temperatura ambiente.

25 En el caso de empleo posterior del medio de compatibilización, mediante la incorporación de las partículas en el medio soporte se evita el manejo de sustancias sólidas, eventualmente de división fina, y los inconvenientes que dependen del mismo, como por ejemplo formación de polvo, problemática de dosificación de sustancias sólidas finamente divididas de densidad reducida, toxicidad de inhalación, o también carga estática.

Según procedimiento empleado, los agentes de compatibilización se pueden producir, a modo de ejemplo, como líquidos viscosos, pastas, o en forma de granulados.

30 De este modo, los agentes de compatibilización se pueden incorporar por agitación fácilmente en la mezcla de polioles a compatibilizar. En este caso no se requieren fuerzas de cizallamiento elevadas, de modo que para este proceso no se requieren agregados de agitación especiales. De este modo, mediante los agentes de compatibilización según la invención se mejora y se simplifica claramente la obtención de mezclas estables al almacenaje, constituidas por polioles no miscibles.

35 En el caso de incorporación del medio de compatibilización según la invención no se requieren fuerzas de cizallamiento elevadas. Correspondientemente se pueden emplear órganos de agitación y agitadores que están presentes, a modo de ejemplo, en calderas normales para la obtención de mezclas de polioles.

40 Los agentes de compatibilización según la invención, que contienen al menos las partículas y el medio soporte, poseen a 80°C una viscosidad de 5 a 50 000 mPas. A las composiciones es común que evitan el problema de la formación de polvo, y se presentan, a modo de ejemplo, como líquido viscoso a temperatura ambiente o, en caso dado, incluso se pueden confeccionar como granulado fácilmente dosificable.

Como medios soporte se pueden emplear todas las sustancias que sean apropiadas para llevarse a una forma manejable con las partículas, y que no traen consigo inconvenientes en la aplicación posterior en el caso de obtención de una espuma a partir de la mezcla de polioles.

45 El medio soporte debe ser compatible (o bien miscible) con al menos uno de los polioles, para que el agente de compatibilización obtenido en el mismo se pueda incorporar en la mezcla de polioles incompatible. Solo en el caso de incorporación del agente de compatibilización en la mezcla de polioles, las partículas se "liberan" y pueden desarrollar su acción emulsionante.

50 En el ámbito de esta invención, se debe entender por compatibilidad el hecho de que una mezcla de diversos componentes no se disocie de nuevo en el intervalo de tiempo considerado mediante cremaje, sedimentación, o también separación de fases. En este caso se pueden emplear, a modo de ejemplo, todas las sustancias que se emplean también como componente de polioliol en la obtención de la espuma de poliuretano. Estas son, a modo de ejemplo, polieterpolioles, poliésterpolioles o también polioles, que se basan en materias primas regenerativas, los

denominados polioles basados en aceites naturales (NOP's). No obstante, a modo de ejemplo también se pueden emplear polioles de peso molecular elevado, que son altamente viscosos o sólidos a temperatura ambiente. A modo de ejemplo, éstos pueden ser polieterpolioles con un peso molecular elevado o fracciones elevadas de unidades oxetileno. A modo de ejemplo, los polietilenglicoles puros con un peso molecular de 1000 g/mol son ya sólidos a temperatura ambiente. Como polieterpolioles se pueden emplear, a modo de ejemplo, polímeros mixtos constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno, que se basan en moléculas iniciadoras mono- o polivalentes. A modo de ejemplo entran en consideración: poliéter PPG 2290, poliéter PPG 2470, poliéter BP 1042 o poliéter ALP 1418 de Evonik Goldschmidt o tipos de poliglicol B 11, tipos de poliglicol D o tipos de poliglicol P 41 de Clariant, o también tipos de Pluronic, como Pluronic PE 3100, Pluronic PE 4300, Pluronic PE 6400, Pluronic PE 6800, Pluronic PE 9200, Pluronic PE 10500, Pluronic RPE 1720, Pluronic RPE 1740, Pluronic RPE 2035 de BASF. Del mismo modo son apropiados como medio soporte polioles que contienen una fracción elevada de unidades óxido de etileno. Estos polioles tienen un punto de fusión más elevado que los polioles empleados clásicamente en el espumado. En el caso de obtención de los agentes de compatibilización puede ser ventajoso el empleo de tales polioles ricos en OE si la incorporación de las partículas se lleva a cabo a temperaturas elevadas, a las que el poliol es líquido, y a continuación se obtiene a temperatura ambiente un producto sólido que muestra apenas una tendencia reducida a la adherencia. En este caso entran en consideración, a modo de ejemplo, etoxilatos basados en alcohol o amina, como por ejemplo butilglicol, butildiglicol, etoxilatos de alquilfenol, como por ejemplo tipos de Arkopal de Clariant, o tipos de poliglicol M de Clariant, como poliglicol M 2000 o poliglicol M 1000, tipos de Lutensol de BASF, tipos de Tagat, como TAGAT R 200, TAGAT CH 40, TAGAT CH 60, TAGAT V 20 o Tegoalkanol TD 6 o Tegoalkanol TD 12, así como Varonic T 202, Varonic K 205 o Varonic T 215 de Evonik Goldschmidt. Como medios soporte se pueden emplear también polietilenglicoles puros (PEG), como por ejemplo PEG 400, PEG 600, PEG 1000, PEG 2000, PEG 6000, PEG 8000, PEG 12000, PEG 20000 o PEG 35000 (todos obtenibles en Clariant).

Del mismo modo se pueden emplear sustancias apropiadas, que son conocidas, a modo de ejemplo, por aplicaciones cosméticas o técnicas. En este caso se puede tratar, a modo de ejemplo, de ésteres, amidas o carbonatos, como por ejemplo ftalatos, trimelitatos, adipatos, los denominados ésteres dibásicos, isononanoatos, octoatos, nonanoatos, iso-nonanoatos, benzoatos, estearatos, cocoatos, capratos o ricinoleatos, que se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo las denominaciones:

TEGOSOFT GMC 6, TEGOSOFT GC, TEGOSOFT CI, TEGOSOFT CT, TEGOSOFT OS, TEGOSOFT DO, TEGOSOFT HP, TEGOSOFT E, TEGOSOFR G 20, TEGOSOFT TIS, TEGOSOFT TN, TEGOSOFT CR, TEGOSOFT TN, TEGOSOSOFT DEC, TEGOSOSFT P, TEGOSOFT M, TEGOSOFT MM, TEGOSOFT PC 31, TEGOSOFT LSE 65 K, ISOLAN GI 34, ISOLAN GO 33, ISOLAN IS, ISOLAN GPS, TEGIN O V, TEGO SML, TEGO SMO V, TEGO SMA, TEGO STO V, VARONIC APM, TEGOSOFT CR, TEGOSOFT TIS, TEGOSOFT DEC, REWOMID C 212, REWOMID DC 212, REWOMID DC 212 S, REWOMID DL 240, REWOMID SPA, REWOMID IPP 240, REWOCID DU 185 SE, REWOPAL V 3646, REWOPAL V 3454, REWOPAL V 3564, REWODERM LI S 80, REWODERM LI 63 de Evonik Goldschmidt, como VESTINOL INB, VESTINOL 9 de Evonik Degussa, como tipos de Palatinol, tipos de Palamoll, tipos de Plastomoll de BASF, o como Jayflex DINP, Jayflex DIDP, Jayflex DIUP de Exxon.

Del mismo modo, como medios soporte entran en consideración todas las sustancias conocidas por el especialista, que se emplean como sustancias auxiliares y aditivos en una composición de poliuretano para influir sobre la obtención y el empleo de la espuma de poliuretano. En este caso, se entiende por sustancias auxiliares y aditivos, entre otros, agentes propulsores, estabilizadores, catalizadores, agentes ignífugos, pigmentos, colorantes y otras sustancias, como por ejemplo, pero no mencionados de manera concluyente, también biocidas, antiestáticos, etc, que se requieren para la obtención y el empleo de la espuma de poliuretano.

Según las leyes comunes para el especialista respecto a la miscibilidad de fases incompatibles, las partículas que se encuentran en la superficie límite entre dos fases debían ser incompatibles con la fase interna, y apenas muy poco compatibles con la fase externa. Sorprendentemente, en el ámbito de esta invención se descubrió que las partículas se pueden dispersar en un medio soporte, que ya está contenido en el sistema, a modo de ejemplo, como uno de varios componentes de poliol.

Otro objeto de la invención es el empleo de uno de los componentes de poliol no miscibles entre sí como medio soporte para la obtención del agente de compatibilización. Dependiendo del campo de aplicación se puede seleccionar como medio soporte los componentes de poliol tanto más polares, como también los más apolares.

En la obtención de los agentes de compatibilización mediante incorporación de las partículas en el medio soporte puede ser ventajoso emplear agentes dispersantes, a modo de ejemplo para maximizar la fracción de partículas en la formulación, o minimizar la viscosidad de la formulación.

Como agentes dispersantes se pueden emplear las sustancias conocidas según el estado de la técnica, como por ejemplo compuestos iónicos, no iónicos o anfóteros, con carácter tensioactivo. A modo de ejemplo son apropiados los tipos de TEGOMER<sup>®</sup> DA y TEGODISPERS<sup>®</sup> producidos como agentes dispersantes por Evonik Goldschmidt.

5 Otro objeto de esta invención son las composiciones constituidas por uno o varios medios soporte y las partículas compatibilizadoras como agente de compatibilización estable al almacenaje, que se añade a las mezclas de polioliol no miscibles. También se pueden emplear diversos tipos de partículas compatibilizadoras.

Otro objeto de esta invención es el empleo ventajoso de los agentes de compatibilización como composiciones constituidas por uno o varios medios soporte y las partículas compatibilizadoras, que se añade a las mezclas de polioliol no miscibles para la homogeneización.

10 En este caso se emplean de modo especialmente preferente partículas oxídicas, por ejemplo partículas de sílice pirógenas, precipitadas u obtenidas según el proceso de Stöber. Las primeras se obtienen, a modo de ejemplo, como Aerosile<sup>®</sup> de Evonik Degussa. Éstas son, a modo de ejemplo, ácido silícico u óxidos metálicos pirógenos, como Aerosil A 200, Aerosil R 202, Aerosil R 805, Aerosil R 972, Aerosil R 974, Aerosil R 8200, Aerosil R 9200, Aeroxid Alu C o Aeroxid Alu C 805. Aerosil y Aeroxid son marcas registradas de Evonik Degussa.

15 De modo especialmente preferente, en el agente de compatibilización según la invención se prescinde de agentes dispersantes y adyuvantes y aditivos para la espuma de PU, de modo que el medio de compatibilización está constituido por las partículas y polioles como medio soporte. Como medios soporte sólidos se emplean preferentemente polieterpolioles con una fracción de unidades oxietileno. Como medios soporte líquidos se emplean preferentemente carboxilatos que son conocidos a partir de aplicaciones cosméticas (los tipos de TEGOSOFT<sup>®</sup> citados anteriormente). La incorporación de agentes de compatibilización se efectúa mediante introducción con agitación con aparatos agitadores de laboratorio habituales, como por ejemplo varas agitadoras magnéticas o agitadores de palas. En general no se requieren fuerzas de cizallamiento elevadas. En caso necesario, las mezclas se calentaron a temperaturas hasta 100°C, preferentemente menos de 90°C, de modo especialmente preferente hasta 70°C, para incorporar los agentes de compatibilización. La mezcla de polioles compatibilizada es homogénea y estable al almacenaje también tras el enfriamiento. En el ámbito de esta solicitud, una mezcla se califica de estable si en el intervalo de 48 horas a 25°C no se puede verificar una formación de una separación de fases. Según tipo y fracción de partículas y medios soporte en el medio de compatibilización, se puede tratar de un líquido o un producto sólido, la composición puede representar también una formulación pastosa. Correspondientemente, los agentes de compatibilización según la invención se pueden presentar, a modo de ejemplo, también como pastas o granulados.

20

25

30 La fracción de partículas en los agentes de compatibilización se puede situar en el intervalo de un 1 a un 70 % en peso, preferentemente de un 5 a un 60 % en peso, de modo especialmente preferente de un 10 a un 50 % en peso.

Otro objeto de la invención son mezclas de polioles homogéneas, que contienen polioles basados en materias primas regenerativas, en especial basados en productos vegetales, en caso dado en mezcla con poliesterdioles o poliesterpolioles. Otro objeto de la invención son mezclas de polioliol constituidas por poliesterpolioles y polioles basados en materias primas regenerativas, en especial basados en productos vegetales, para la obtención de espumas de PU, que contienen, en caso dado, otros adyuvantes y aditivos.

35

Otro objeto de la invención son mezclas de polioles que contienen agentes de compatibilización, que contienen al menos dos polieterpolioles no miscibles entre sí, con diferente contenido en unidades oxietileno, para empleo en la obtención de espumas de poliuretano y/o poliisocianurato y/o poliurea, que contienen, en caso dado, otros adyuvantes y aditivos. Otro objeto de esta invención es el empleo ventajoso de al menos un polioliol obtenido a partir de materias primas regenerativas en las composiciones de polioliol, todos los polioles de la mezcla compatibilizada se obtienen preferentemente a partir de materias primas regenerativas. A partir de las mezclas homogéneas, bajo empleo de los agentes de compatibilización son accesibles mezclas (homogéneas) reactivas, que están constituidas por:

40

45 (I) las mezclas de polioles homogéneas, que contienen estos agentes de compatibilización y, en caso dado, otros adyuvantes y aditivos, así como

(II) uno o varios isocianatos.

Otro objeto de la invención son mezclas de polioles compatibilizadas que son apropiadas para la obtención de espumas de poliuretano y/o poliisocianurato y/o poliurea en la reacción con poliisocianatos.

50 Otro objeto de la invención son espumas de poliuretano y/o poliisocianurato y/o poliurea, obtenidas bajo empleo de las mezclas de polioles compatibilizadas.

Otro objeto de la invención son las mezclas de polioles obtenidas mediante la adición de agentes de compatibilización según la invención, estabilizadas ante separación de fases, que pueden contener, en caso dado, también otros adyuvantes y aditivos.

5 Los compatibilizadores según la invención se emplean de modo especialmente preferente en mezclas de polioles que contienen los poliesterpolioles y polioles basados en aceite natural (NOPs), ya que ambas clases de polioles tienden frecuentemente a la separación de fases en el mezclado. Las mezclas de este tipo se emplean frecuentemente en la obtención de espumas duras de poliuretano o poliisocianurato.

10 Además es especialmente preferente el empleo de compatibilizadores según la invención en mezclas de polieterpoliol, cuyos componentes aislados presentan polaridades diferentes y, por lo tanto, no son miscibles entre sí, lo que conduce entonces a la separación de la mezcla de polioliol en varias fases. Esto se puede provocar, por ejemplo, mediante una fracción diferente en unidades oxietileno (polietilenglicol). Por lo tanto, las mezclas con compatibilizadores según la invención se pueden emplear también ventajosamente en la obtención de sistemas de espuma blanda; éstos presentan propiedades mecánicas especiales, como por ejemplo viscoelasticidad o elasticidad elevada. Hasta la fecha, tales mezclas (no homogéneas) se pudieron obtener de manera homogénea solo mediante agitación.

15 Para la obtención de las espumas se pueden emplear todos los polioles apropiados. En este caso se puede tratar de polieter- o poliesterpolioles, que portan típicamente 2 a 6 grupos OH por molécula y pueden contener, además de carbono, hidrógeno y oxígeno, también heteroátomos, como nitrógeno, fósforo o halógenos. Correspondientemente a las propiedades de espumas requeridas se emplean polioles especiales, como se describen, a modo de ejemplo, en: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828 A2, US 2007/0238800, US 6359022 B1 o WO 96 12759 A2. Del mismo modo se describen polioles basados en aceite vegetal en diferentes solicitudes de patente, como por ejemplo en los documentos WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1 678 232.

20 Como poliisocianatos para la obtención de espumas de poliuretano se pueden emplear los compuestos habituales en este campo para los respectivos tipos de espuma, como se citan, por ejemplo, en los documentos EP 1 712 578 A1, EP 1 161 474, WO 058383 A1, US 2007/0072951 A1, EP 1 678 232 A2 y WO 2005/085310.

25 Para la obtención de una espuma se requiere un agente propulsor. Se pueden emplear todos los agentes propulsores conocidos. Como agente propulsor químico, éste puede ser agua, que libera dióxido de carbono mediante reacción con los isocianatos. No obstante, también se puede emplear directamente dióxido de carbono como agente propulsor físico, u otros agentes propulsores, que se evaporan mediante un punto de ebullición apropiado en la reacción exotérmica. Son ejemplos a tal efecto hidrocarburos halogenados o hidrocarburos, como por ejemplo isómeros de pentano. También son posibles combinaciones de ambos métodos.

30 La reacción de espuma de uretano se desencadena, o bien se controla habitualmente mediante catalizadores apropiados. A modo de ejemplo, en este caso se emplean aminas terciarias o catalizadores que contienen metal (que contienen, a modo de ejemplo, compuestos de estaño, potasio, cinc).

35 Como estabilizadores se pueden emplear las sustancias conocidas según el estado de la técnica. En la mayor parte de los casos se trata de siloxanos modificados por vía orgánica, como se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0839852, WO 2005/118668, US 20070072951 A1, DE 2533074, EP 1537159, EP 1712576, EP 1544235, EP 0533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402, DE 102004001408, EP 0867465 y los documentos citados en los mismos.

40 Como agentes ignífugos se pueden emplear las sustancias conocidas según el estado de la técnica. Éstas son frecuentemente compuestos fosforados, preferentemente fosfatos. Éstos se distribuyen, entre otros, por LANXESS bajo los nombres de producto Disflamol<sup>®</sup> y Levagard<sup>®</sup> o de Clariant bajo los nombres de producto Exolit<sup>®</sup> o Hordaphos<sup>®</sup>.

45 Los adyuvantes y aditivos empleables para la obtención de las espumas de poliuretano, como por ejemplo catalizadores, estabilizadores, agentes ignífugos, agentes propulsores, son igualmente componentes conocidos por el estado de la técnica.

50 Se encuentra una descripción sinóptica del estado de la técnica, de las materias primas empleadas y de procedimientos aplicables en G. Oertel (ed.): "Kunststoffhandbuch", tomo VII, editorial C. Hanser, Munich, 1983, en Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie", tomo E20, editorial Thieme, Stuttgart 1987, (3), páginas 1561 a 1757, y en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" vol. A21, VCH, Weinheim, 4ª edición 1992, páginas 665 a 715.

Los agentes de compatibilización según la invención y su empleo se describen a continuación de manera ejemplar, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si se indican los siguientes ejemplos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante exclusión de valores aislados (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido debe pertenecer completamente al contenido divulgativo de la presente invención.

Otros objetos de la invención están caracterizados por las reivindicaciones.

#### Ejemplos de realización

Los siguientes ejemplos deben servir para la ilustración de la invención, pero no representan ningún tipo de limitación.

En el ámbito de esta solicitud se deben considerar homogéneas composiciones que no permiten identificar una separación de fases de más de 3 ml, a modo de ejemplo, en el caso de reposo en una probeta de 100 ml durante el intervalo de tiempo indicado (en horas) a la temperatura indicada. Tal resultado se considera "bueno". Si la homogeneidad se da incluso durante un intervalo de tiempo más largo, o bien la formación de fases es sensiblemente más reducida que un 50 % del valor predeterminado, el resultado se puede considerar "muy bueno". Por el contrario, si la formación de fases está más fuertemente pronunciada y es mayor que un 150 % del valor predeterminado, el resultado se puede considerar "suficiente", en el caso de más de un 200 % se puede considerar "insuficiente". Generalmente se verificó que la estabilidad al almacenaje empeora con temperatura elevada. Sin embargo, en la práctica no se trabaja frecuentemente a temperatura ambiente, sino que se calienta a 30-40°C, en el caso de transporte o almacenaje de una mezcla de polioles. Por lo tanto, los ensayos se llevaron a cabo a temperaturas de 20 y 40°C.

#### Obtención de los agentes de compatibilización

##### Ejemplo 1

En una amasadora (firma List CRP 2.5 amasadora discontinua) se disponen 800 g de poliglicol M 2000 (producto de la firma Clariant) a 75°C, y durante un intervalo de tiempo de 1 hora se añaden 200 g de Aerosil R 972 (producto de la firma Evonik Degussa). A continuación se amasa adicionalmente 2 horas a 70°C. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene un producto sólido, o bien un granulado.

##### Ejemplo 2

Se agitan 113 g de Aerosil R 974 y 1387 g de un polioliol iniciado con glicerina con un peso molecular de 6000 g/mol, basados en un 85 % de óxido de propileno y un 15 % de óxido de etileno, a 25°C en un vaso con un disco disolventor a 2000 rpm, hasta que se produce una pasta homogénea.

##### Ejemplo 3

Como se describe en el ejemplo 1, se elaboran 610 g de Aerosil R 972 (de Evonik Degussa) y 390 g de polietilenglicol 600 (PEG 600, de Clariant) para dar un granulado.

##### Ejemplo 4

Como se describe en el ejemplo 1 se elaboran 450 g de Aerosil R 972 (de Evonik Degussa) y 650 g de PEG 2000 (de Clariant) para dar un granulado.

##### Ejemplo 5

Como se describe en el ejemplo 1 se elaboran 200 g de Aerosil R 805 (de Evonik Degussa) y 800 g de PEG 2000 (de Clariant) para dar un granulado.

##### Ejemplo 6

Como se describe en el ejemplo 1 se elaboran 475 g de Aerosil R 972 (de Evonik Degussa) y 525 g de TAGAT R 200 (de Evonik Goldschmidt) para dar un granulado.

Ejemplo 7

5 Se agitan 10,65 g de Aerosil R 805 y 89,35 g de un poliol iniciado con glicerina con un peso molecular de 6000 g/mol, basado en un 85 % de óxido de propileno y un 15 % de óxido de etileno, a 25°C en un vaso con un disco disolvedor a 2000 rpm, hasta que se produce una pasta homogénea clara.

Ejemplo 8

Se agitan 150 g de Aerosil R 805 y 850 g de butildiglicol en un vaso con un disco disolvedor a 2000 rpm hasta que se produce una pasta homogénea.

10 Ejemplo 9

15 Se agitan 310 g de Aerosil® R 805 y 1000 g de TEGOSOFT® M con un disco disolvedor a 5000 rpm, a continuación se añaden 12,4 g de octiltrimetoxisilano, y se agita ulteriormente. A continuación se añade la mezcla a un molino de perlas (Lab-Star de NETSCH) y se elabora en el mismo a 1500 rpm y una temperatura de 45°C durante 6 horas, empleándose perlas de molienda con un tamaño de 1,0-1,2 mm. Se obtiene un líquido opaco a translúcido viscoso.

Ejemplo 10

20 Se disponen 56,7 g de TEGOSOFT® M y se incorporan paulatinamente 22,1 g de Aerosil® R 972 con un disco disolvedor, en primer lugar con 500 rpm. Se produce un líquido tixótropeo que se homogeneiza mediante aumento breve reiterado del índice de revoluciones a 5000 rpm. Una vez concluida la adición de Aerosil, la mezcla se homogeneiza finalmente 15 minutos a 5000 rpm. A continuación se añaden 1,32 g de octiltrimetoxisilano, y la mezcla se homogeneiza 6 minutos en un sonotrodo ultrasónico (potencia 60 W). Se obtiene un líquido opaco a translúcido.

Ejemplo 11

(Empleo de un agente ignífugo como medio soporte)

25 Análogamente al ejemplo 10, en una mezcla constituida por 39 g de TEGOSOFT® M y 12 g de fosfato de tris(2-cloroisopropilo) se incorporan 24 g de Aerosil® R 8200, y a continuación se hacen reaccionar aún con 1,4 g de octiltrimetoxisilano. Se obtiene un líquido opaco a translúcido.

Ejemplo 12

(Adición de un estabilizador de espuma al compatibilizador)

30 Análogamente al ejemplo 10, en una mezcla constituida por 39 g de TEGOSOFT® M y 12 g de fosfato de tris(2-cloroisopropilo) se incorporan 24 g de Aerosil® R 974, a continuación se hace reaccionar aún con 1,4 g de octiltrimetoxisilano, y finalmente se añaden 2 g de un siloxano organomodificado, TEGOSTAB® B 8469 de Evonik Goldschmidt. Se obtiene un líquido opaco a translúcido.

Aplicación de los agentes de compatibilización en mezclas de polioles:

Se llevaron a cabo ensayos de almacenaje con diferentes mezclas de polioles.

35 Materias primas empleadas:

Poliol A: poliesterpoliol: Stepanpol PS 2352 (de Stepan)

Poliol B: poliesterpoliol: Terol 563 (de Oxid)

Poliol C: poliesterpoliol: Terate 2541 (de Invista)

Poliol D: aceite de ricino (firma Alberding + Boley, Krefeld )

## ES 2 620 686 T3

Poliol E: polieterpoliol rico en OP: Voranol CP 3322 (de Dow)

Poliol F: polieterpoliol rico en OE, Voranol CP 1421 (de Dow)

Poliol G: poliol basado en aceite vegetal a base de aceite de soja

Poliol H: espuma fría-polieterpoliol: Hyperlite® Polioli 1629 (de Bayer)

5 Polioli I: polioli basado en aceite de palma

Polioli J: espuma fría-polieterpoliol: Desmophen VP. PU 10WF15 (de Bayer)

10 La incorporación de los agentes de compatibilización de los ejemplos 1 a 12 se efectuó mediante introducción con agitación de pastas o granulados en las correspondientes mezclas de polioles con aparatos agitadores de laboratorio habituales, como por ejemplo varas agitadoras magnéticas o agitadores de palas (por lo tanto, en este caso no se aplican fuerzas de cizallamiento elevadas, como en la obtención de agentes de compatibilización).

En caso necesario, las mezclas se calientan a temperaturas hasta 70°C para incorporar los agentes de compatibilización. A continuación, las mezclas se almacenan a las temperaturas indicadas y se verifica su estabilidad.

15 En la tabla 1 se reúnen los componentes de polioli empleados y sus fracciones, los respectivos agentes de compatibilización y sus fracciones, la temperatura al almacenaje y la estabilidad de las mezclas. Se valoró ópticamente la estabilidad en los siguientes intervalos de tiempo: 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h, 36 h, 48 h, y después se efectuó una valoración cualitativa tras un intervalo de 24 h.

Los ejemplos 16, 20, 23, 24 y 25 son ejemplos de referencia.

Tabla 1

Ej.	Polioli, partes	Polioli, partes	Compat., partes	Temp.	Estabilidad
13	A, 78	D, 20	Ej.1, 2	20°C	120 h, buena
14	B, 78	D, 20	Ej.4, 4	20°C	120 h, buena
15	C, 78	D, 20	Ej.12, 4	20°C	120 h, buena
16	E, 77	F, 20	Ej.6, 3	40°C	48 h, muy buena
17	J, 48	I, 48	Ej.2, 4	40°C	48 h, buena
18 <sup>1)</sup>	E, 50	I, 50	Ej.1, 2	40°C	48 h, buena
19 <sup>1)</sup>	E, 50	I, 50	Ej.10, 4	40°C	48 h, buena
20	H, 90	F, 10	Ej.2, 4	20°C	48 h, buena
21 <sup>1)</sup>	E, 50	G, 50	Ej.3, 4	40°C	48 h, buena
22	A, 78	D, 20	Ej.5, 2	40°C	48 h, buena
23	E, 77	F, 20	Ej.7, 3	20°C	48 h, buena

## ES 2 620 686 T3

Ej.	Poliol, partes	Poliol, partes	Compat., partes	Temp.	Estabilidad
24	E, 77	F, 20	Ej.8, 3	20°C	48 h, buena
25	E, 77	F, 20	Ej.9, 3	20°C	48 h, buena
26	A, 78	D, 20	Ej.11, 2	20°C	120 h, buena
27	B, 78	D, 20	Ej.12, 4	20°C	120 h, buena
Vgl.1	A, 80	D, 20		20°C	<16 h, insuficiente
Vgl.2	B, 80	D, 20		20°C	<16 h, insuficiente
Vgl.3	C, 80	D, 20		20°C	<16 h, insuficiente
Vgl.4	J, 50	I, 50		20°C	<16 h, insuficiente
Vgl.5 <sup>1)</sup>	E, 50	I, 50		20°C	<4 h, insuficiente
Vgl.6 <sup>1)</sup>	E, 50	G, 50		20°C	<16 h, insuficiente
Vgl.7 <sup>2)</sup>	A, 80	D, 20		20°C	24 h, insuficiente
Vgl.8 <sup>3)</sup>	B, 80	D, 20		20°C	24 h, insuficiente
<sup>1)</sup> La mezcla se combinó adicionalmente con 4 partes de agua. <sup>2)</sup> La mezcla se combinó adicionalmente con 2 partes de TAGAT R 200. <sup>3)</sup> La mezcla se combinó adicionalmente con 2 partes de PEG 2000.					

5 Los ejemplos muestran que la estabilidad al almacenaje de mezclas de polioles se puede mejorar claramente mediante el empleo de los agentes de compatibilización según la invención. Los ejemplos comparativos en los que no se emplearon compatibilizadores, o no según la invención, muestran una estabilidad al almacenaje claramente más reducida.

Obtención de espumas de PU

Control en espuma dura

Ejemplo 28

10 Para el control técnico de aplicación de las formulaciones según la invención se empleó la siguiente formulación de espuma:

Componente	Cantidad de empleo
Poliol*	100 partes
DMCHA	1,5 partes

## ES 2 620 686 T3

Componente	Cantidad de empleo
Agua	2 partes
T CPP	15 partes
Kosmos 75 MEG	3,5 partes
n-pentano	12 partes
TEGOSTAB B 8469	2 partes
MDI**	205,7 partes
* Mezcla del ejemplo 13 tras 36 h de almacenaje	
** MDI polímero, 200 mPa*s, 31,5 % de NCO, funcionalidad 2.7	

DMCHA: dimetilciclohexilamina sirve como catalizador amínico, T CPP: triscloropropilfosfato es un agente ignífugo, Kosmos 75 MEG es un catalizador basado en metal de Evonik Goldschmidt, TEGOSTAB B 8469 es un estabilizador de espuma de Evonik Goldschmidt.

- 5 La puesta en práctica de espumados se efectuó en el procedimiento de mezclado manual. A tal efecto se pesaron polioliol, catalizadores, agua, agente ignífugo y agente propulsor en un vaso, y se mezclaron con un agitador de plato (6 cm de diámetro) 30 s a 1000 rpm. Mediante nueva pesada se determinó y se completó de nuevo la cantidad de agente propulsor evaporada en el proceso de mezcla. Ahora se añadió el MDI, se agitó la mezcla de reacción con el agitador descrito 5 s a 3000 rpm, y se trasladó inmediatamente a un molde de caja de 27 cm x 14 cm x 14 cm de tamaño revestido con papel. Tras el endurecimiento se cortaron diversos cuerpos de ensayo a partir de la espuma, y se llevaron a cabo las siguientes valoraciones y medidas:

La espuma presentaba una estructura celular muy fina. No estaban presentes interferencias en zonas de fondo.

Peso aparente: 23,3 kg/m<sup>3</sup>

Valor Lambda (paralelamente al sentido ascendente): 24,9 mW/m\*K

- 15 Valor Lambda (perpendicularmente al sentido ascendente): 23,1 mW/m\*K

10 % de dureza al recalado (paralelamente al sentido ascendente): 187 kPa

10 % de dureza al recalado (perpendicularmente al sentido ascendente): 55 kPa

Celularidad cerrada: 84,8 %

Ejemplo comparativo 9

- 20 Bajo empleo de la formulación de espuma descrita en el ejemplo #29 se utilizó la mezcla de polioliol del ejemplo comparativo 1 tras 12 h de almacenaje como componente de polioliol. En el caso de espumado se llegó a fenómenos de colapso. Se obtuvo un cuerpo de espuma de calidad muy reducida.

Control en espuma blanda

Ejemplo 29

Las mezclas de polioles según la invención se investigaron en una típica formulación de espuma blanda caliente de poliuretano.

Receta para la obtención de las espumas blandas calientes de poliuretano

- 5 100 partes en peso de mezcla de polioles del ejemplo 18, 4,0 partes en peso (agente propulsor químico), 1,0 parte en peso de TEGOSTAB B 2370, 0,2 partes en peso de dimetiletanolamina, 0,2 partes en peso de catalizador de estaño (Kosmos 19 de Evonik Goldschmidt), 2,5 partes en peso de cloruro de metileno (agente propulsor físico adicional), 53 partes en peso de isocianato (diisocianato de toluileno, TDI-80) (proporción de grupos isocianato respecto a grupos reactivos que consumen isocianato = 1,15).

10 Puesta en práctica

Se dispusieron en un vaso de cartón la mezcla de polioles, agua, catalizadores y estabilizador, y se entremezclaron los mismos con un disco agitador (45 s con 1000 rpm). A continuación se añadió el cloruro de metileno y se mezcló de nuevo 10 s con 1000 rpm. A continuación se añadió el isocianato (TDI-80) y se agitó de nuevo con 2500 rpm durante 7 s. La mezcla se cargó entonces en una caja con un área básica de 15 cm x 15 cm. Durante el espumado se midió entonces la altura de ascenso a través de una medida de altura ultrasónica. El tiempo de ascenso designa el tiempo que transcurre hasta que la espuma ha alcanzado su altura de ascenso máxima. El retroceso designa el desplome de la superficie de la espuma tras el soplado de la espuma blanda caliente de poliuretano. En este caso se mide el retroceso 3 minutos después del soplado. El peso volumétrico se midió según las normas DIN EN ISO 845 y DIN EN ISO 823. Se recontó el número de células por medio de una lupa con escala en tres puntos, y se promediaron los valores.

Se obtuvo los siguientes resultados:

Tiempo de ascenso: 195 s

Altura de ascenso: 21 cm

Descenso: 0,1 cm

25 Número de células: 9 células/cm

Control en espuma de moldeo

Ejemplo de referencia 30

Se empleó la siguiente receta:

- 30 100 partes de mezcla de polioliol como se describe en el ejemplo 20, 0,5 partes de TEGOSTAB® B 4113, 3 partes de agua, 2 partes de trietanolamina, 0,6 partes de TEGOAMIN® 33 y 0,2 partes de dietanolamina y una mezcla de 18,5 partes de MDI polímero (44V20 de Bayer) y 27,7 partes de TDI (diisocianato de toluileno, T80).

La espuma se obtuvo de modo conocido mezclándose en un vaso todos los componentes excepto el isocianato, añadiéndose a continuación el isocianato, e introduciéndose con agitación el mismo rápidamente con índice de revoluciones de agitador elevado. Después se añadió la mezcla de reacción a un molde rectangular con las dimensiones 40x40x10 cm, que se había calentado a una temperatura de 40°C, y se dejó endurecer la masa durante 10 minutos. A continuación se midieron las fuerzas de aplicación presión. En este caso se comprimió la espuma 10 veces a un 50 % de su altura. En este caso, el primer valor de medida (AD 1 en Newton) es una medida de la celularidad abierta de la espuma. A continuación se presionó por completo (manualmente) para poder determinar la dureza de la espuma prensada en el valor de medida 11 (AD 11 en Newton). Después se cortó la espuma para valorar película y zona marginal y determinar el número de células (ZZ).

Se obtuvieron los siguientes resultados:

AD 1: 1045 N

AD 11: 137 N

ZZ: 10 células por cm

Se valoraron como "buenas" la película y la zona marginal.

Esto corresponde a una calidad de espuma que cumple los requisitos técnicos.

- 5 Los resultados de espumado muestran que, con las mezclas según la invención, se pueden obtener espumas de PU de calidad elevada, que no presentan ningún tipo de inconveniente debido a problemas de mezcla de los polioles. Los agentes de compatibilización según la invención no tienen una influencia desfavorable sobre el espumado.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Mezclas de polioles homogéneas, que contienen un agente de compatibilización para composiciones de polioliol no miscibles entre sí, que contienen asimismo otros adyuvantes y aditivos, estando contenidos polioles basados en materias primas regenerativas, y conteniendo el agente de compatibilización partículas dispersadas en un medio soporte.
- 2.- Mezclas de polioles homogéneas según la reivindicación 1, caracterizadas por que las partículas del agente de compatibilización se seleccionan a partir del grupo de óxidos semimetálicos, óxidos metálicos, óxidos mixtos, nitruros, carburos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, resinas de silicona, siliconas y/o sílice y/o polímeros orgánicos.
- 10 3.- Mezclas de polioles homogéneas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que las partículas contenidas en el agente de compatibilización están modificadas superficialmente, de modo preferente con al menos un compuesto del grupo de silanos, siloxanos, compuestos amónicos cuaternarios, polímeros catiónicos y ácidos grasos o sus aniones.
- 15 4.- Mezclas de polioles homogéneas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que las partículas contenidas en el agente de compatibilización son nanoescalares o están nanoestructuradas en al menos una dimensión, o por que se emplean nanoobjetos.
- 5.- Mezclas de polioles homogéneas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que están contenidos polioles de base vegetal.
- 6.- Mezclas de polioles homogéneas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que están contenidos polioles basados en materias primas regenerativas en mezcla con poliesterdioles o poliesterpolioles.
- 20 7.- Mezclas de polioles homogéneas según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contienen al menos dos polieterpolioles no miscibles entre sí, con diferente contenido en unidades óxido de polietileno, para empleo en la obtención de espumas de poliuretano, poliisocianurato y/o poliurea.
- 8.- Espumas de poliuretano y/o poliisocianurato y/o poliurea, obtenidas bajo empleo de las mezclas de polioles compatibilizadas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 25 9.- Espumas duras de poliuretano o poliisocianurato, obtenidas bajo empleo de las mezclas de polioles compatibilizadas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 10.- Espumas blandas de poliuretano o poliisocianurato, obtenidas bajo empleo de las mezclas de polioles compatibilizadas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.