

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 929**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08J 3/09** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2012 PCT/EP2012/066161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2013 WO13026813**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2012 E 12748472 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2748218**

54 Título: **Uso de microemulsiones y procedimiento para la preparación de material esponjado**

30 Prioridad:

**23.08.2011 EP 11178493**

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

**01.08.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FRICKE, MARC;  
SCHÜTTE, MARKUS;  
STAUDT, THORSTEN, MARTIN;  
HOLTZE, CHRISTIAN;  
KOCH, SEBASTIAN y  
BARTELS, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 627 929 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

Uso de microemulsiones y procedimiento para la preparación de material esponjado

El objeto de la invención son microemulsiones, que pueden emplearse en particular para la preparación de materiales esponjados de poliuretano.

- 5 Los materiales esponjados de poliuretano y su preparación se conocen desde hace mucho tiempo. Habitualmente la preparación se realiza mediante la reacción de poliisocianatos y compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de agentes expansivos.

10 En este caso es habitual agregar los agentes expansivos antes de la reacción de uno de los componentes estructurales. En la mayoría de los casos, los agentes expansivos se agregan a los compuestos con dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Como agentes expansivos se emplean con frecuencia los denominados agentes expansivos físicos. Estos son habitualmente compuestos inertes con respecto a los compuestos de partida de la síntesis de poliuretano, que a temperatura ambiente son líquidos y se evaporan a las temperaturas durante la formación de uretano.

15 Como agentes expansivos físicos se emplean con frecuencia compuestos apolares, en particular hidrocarburos. Estos en la mayoría de los casos se añaden mediante mezcla a los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. Debido al carácter apolar de los hidrocarburos, con frecuencia hay problemas con la solubilidad de estos compuestos con los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, en la mayoría de los casos polioles.

20 Estos problemas pueden solucionarse por ejemplo con solubilizantes. Sin embargo, estos pueden repercutir negativamente en el procesamiento y las propiedades de los materiales esponjados.

25 Además la solubilidad de los agentes expansivos en los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato puede mejorarse mediante la selección de representantes especiales de estos compuestos. Así puede mejorarse por ejemplo mediante el empleo de polieteralcoholes que están iniciados con aminas. Sin embargo los polioles de este tipo no son adecuados para todos los campos de aplicación, además la cantidad adicionalmente disuelta en agentes expansivos es solamente limitada.

Una posibilidad de introducir compuestos apolares en el componente de polioliol es la formación de emulsiones.

30 Las emulsiones son sistemas dispersos de dos o varios líquidos que no pueden mezclarse entre sí. Una de las fases líquidas forma en este caso el medio de dispersión (también: fase externa, continua o coherente), en el que la otra fase (también: fase interna o dispersa) está distribuida en forma de gotitas finas. Dependiendo del tamaño de las partículas en dispersión y de la estabilidad cinética o termodinámica se habla de macroemulsión (también dispersión gruesa) y microemulsión (también dispersión coloidal). El diámetro de partícula o el tamaño estructural oscila en este caso entre  $10^{-4}$  y  $10^{-8}$  cm, es decir en el intervalo de nanómetros a micrómetros, la mayoría de emulsiones muestran un tamaño de partícula irregular y son polidispersas. Según el tamaño de las partículas en dispersión y de la diferencia de índices de refracción entre fase continua y fase en dispersión las emulsiones son de lechosa turbia (macroemulsión) a clara (microemulsión).

Las microemulsiones son especialmente adecuadas.

Por el estado de la técnica se conocen emulsiones para el propósito mencionado.

40 El documento DE 69213166 describe el empleo de líquidos orgánicos inertes fluorados como perfluorobutiltetrahidrofurano en combinación con agentes tensioactivos que contienen flúor como FC 430 de la empresa 3M para la preparación de emulsiones o microemulsiones, empleándose un prepolímero de isocianato. El prepolímero se obtiene mediante la reacción de PMDI con glicoles de bajo peso molecular. Sin embargo los compuestos halogenados son caros y dudosos desde el punto de vista ecológico.

45 El documento DE 4121161 describe la preparación de materiales esponjados rígidos de poliuretano bajo el empleo de perfluoroalcanos de vinilo, como mezclas de vinilperfluoro-n-butano y 1-H-perfluorohexano, presentándose los compuestos fluorados en uno de ambos componentes como por ejemplo en la mezcla de polioliol como emulsión. Por ello se obtienen materiales esponjados con células más finas y conductividad térmica más baja. Se obtienen emulsiones lechosas, aunque ninguna microemulsión. Respecto a las desventajas se aplica lo mencionado anteriormente.

El documento DE 19742011 describe el uso de polioles especiales para la preparación de emulsiones libres de halógeno, que se emplean como mezclas de polioles para la preparación de materiales esponjados rígidos. En el caso de los polioles se trata de copolímeros de bloque de óxido de propileno/óxido de etileno con un extremo de óxido de etileno y un número OH entre 10 y 100 mg de KOH/g. En este caso no se trata de microemulsiones.

- 5 El documento DE 19742010 da a conocer el uso de polioles especiales para la preparación de emulsiones libres de halógeno, que se emplean como mezclas de polioles para la preparación de materiales esponjados rígidos. En el caso de los polioles se trata de poliesteralcoholes. No se obtiene ninguna microemulsión.

- 10 El documento DE 69212342 describe el uso de alcanos fluorados para la formación de microemulsiones para mezclas de polioles para la preparación de materiales esponjados rígidos especiales de células muy finas y células abiertas que se utilizan como material nuclear para la preparación de paneles aislantes de vacío. Las células finas se alcanzan mediante aditivos de flúor y las células abiertas mediante carbonatos cíclicos como carbonato de glicerol, Fixapret CNF. Como aditivos F se emplean por ejemplo perfluoropentano o perfluoro-2-butil-tetrahidrofurano. Respecto a las desventajas de los compuestos fluorados se aplica lo mencionado anteriormente.

- 15 El documento EP 0824123 describe el uso de terc-butanol como emulgente para la preparación de mezclas de polioles de fase estable para la preparación de materiales esponjados rígidos, por ejemplo para aplicaciones para frigoríficos que contienen ciclopentano como agente expansivo. Tampoco a este respecto se trata de microemulsiones.

- 20 El documento US 4826623 describe la preparación de mezclas de polioles para materiales esponjados rígidos de poliuretano, que contienen microemulsiones, para eliminar las intolerancias entre polioles halogenados que se emplean como agente ignífugo, y agente expansivo halogenado. En el caso de los emulgentes utilizados se trata por ejemplo de mezclas de dimetil metilfosfonato (MeP(O)(OMe)<sub>2</sub>) y monoalcoholes etoxilados o también polieterdioles clásicos con cadena principal de óxido de propileno y bloque final de óxido de etileno en la cadena. En este caso no se trata de emulsiones de agentes expansivos apolares.

- 25 "Making polyurethane foams from microemulsions", C. Ligoure et al., Polymer 46 (2005) 6402-6410 describe espumas rígidas de poliisocianurato (PIR), basadas en microemulsiones de n-pentano en polioles. Sin tensioactivo o con un tensioactivo fluorado no se obtiene una emulsión estable; con un tensioactivo de silicona (L6900, PDMS copolímero de injerto de poliéter de Union Carbide) se alcanzan supuestamente microemulsiones, aunque solamente en una pequeña fase intermedia (*intermediate Phase*). Incluso con 8,5 partes de peso de tensioactivo la formulación está separada en fases en fase de agente expansivo, de polioliol y fase intermedia. Los sistemas de este tipo no pueden utilizarse técnicamente.

"Polyurethanes via Microemulsion Polymerization", J. Texter and P. Ziemer, Macromolecules 37 (2004), 5841-5843, describe la polimerización de poliuretandos partiendo de microemulsiones de monómeros que no pueden mezclarse. Como tensioactivo se usa bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (AOT). Para finalizar se mencionan espumas basadas en agua. En el caso de los productos mencionados no se trata de materiales esponjados de poliuretano.

- 35 El documento WO 2007/0944780 A1 da a conocer una mezcla de resinas que contiene un polioliol y un agente expansivo de hidrógeno carburado. Para mejorar solubilidad y/o compatibilidad del agente expansivo de hidrógeno carburado en el polioliol se añade un tensioactivo de etoxilato-propoxilato.

- 40 El documento US 2003/0020042 A1 da a conocer una composición de polioliol poliéster que contiene poliesterpolioles iniciados en anhídrido de ácido ftálico, un agente expansivo de hidrógeno carburado C4 a C6 y un alcohol graso que está etoxilado como tensioactivo para mejorar la compatibilidad de la mezcla.

El documento US 6.268.402 B1 da a conocer un procedimiento para la preparación de espumas basadas en isocianato. Para ello un poliisocianato orgánico y/o orgánico modificado reacciona con una composición de polioliol y dado el caso reactivos de extensión de cadena de bajo peso molecular o reticulantes en presencia de un catalizador. Esta mezcla puede contener también un ácido graso etoxilado o un alcohol de ácido graso como tensioactivo.

- 45 El objetivo de la presente invención era facilitar componentes para la preparación de materiales esponjados de poliuretano que, con compuestos apolares, por ejemplo agentes expansivos apolares formasen sistemas estables. Los materiales esponjados de poliuretano preparados con el uso de estos componentes deberían presentar una estructura celular uniforme, un tamaño de célula reducido y buenas propiedades mecánicas.

- 50 El objetivo pudo resolverse sorprendentemente al presentarse los compuestos apolares y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en forma de una microemulsión.

Las microemulsiones son mezclas de tensioactivos agua-aceite o mezclas de compuestos polares, compuestos apolares y tensioactivos, que a diferencia de las demás emulsiones son termodinámicamente estables. Son

ópticamente transparentes y se forman sin el elevado suministro de energía, normalmente necesario para la preparación de emulsiones. En la mayoría de los casos, para la representación de una microemulsión se usan cotensioactivos. Dado el caso pueden emplearse también codisolventes. Las microemulsiones se forman solamente en determinadas zonas de los diagramas de fase de los sistemas de sustancias ternarias o también cuaternarias.

- 5 Por microemulsiones se entienden por tanto mezclas de dos líquidos que no pueden mezclarse entre sí y al menos un tensioactivo no iónico o uno iónico que contiene uno o varios restos hidrófobos.

Por consiguiente, el objeto de la invención es el uso de una microemulsión, que contenga

a) al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, seleccionados del grupo que contiene polieteralcoholes y poliesteralcoholes,

- 10 b) al menos un compuesto orgánico apolar, seleccionado del grupo que contiene alcanos con cadena no ramificada y de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula, alcanos con cadena ramificada y de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula, cicloalcanos con de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula y alquenos con de 3 a 7 carbonos en la molécula,

- 15 c) al menos un compuesto libre de halógeno, que a partir de los compuestos a) y b) forma una microemulsión que contiene ci) monolaurato de sorbitano y al menos un compuesto cii) diferente de ci) seleccionado de compuestos con una parte apolar con una longitud de cadena de carbono de 6 o más y uno o varios grupos OH o NH como parte polar y mezclas de los mismos, conteniendo el compuesto apolar b) compuestos que contienen flúor para la preparación de materiales esponjados de poliuretano.

- 20 El compuesto orgánico apolar b) está seleccionado del grupo que contiene alcanos con cadena no ramificada y de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula, alcanos con cadena ramificada y de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula, cicloalcanos con de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula.

Compuestos b) preferidos son n-pentano, iso-pentano, ciclopentano y mezclas discrecionales de al menos dos de los compuestos mencionados. Especialmente preferido es ciclopentano.

- 25 El compuesto orgánico apolar b) contiene compuestos que contienen flúor. En este caso se trata preferiblemente de compuestos fluorados y/o perfluorados lineales, ramificados y/o cicloalifáticos con de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula. En el caso de que se usen compuestos de este tipo su cantidad no debería sobrepasar el 10 % en peso, con respecto al peso del componente b).

El componente b) se emplea preferiblemente en una cantidad del 5 al 20 % en peso, con respecto al peso de la microemulsión.

- 30 El componente a) está seleccionado del grupo que contiene polieteralcoholes y poliesteralcoholes. De manera especialmente preferible el componente a) es al menos un polieteralcohol.

En una forma de realización de la invención especialmente preferida el componente a) es al menos un polieteralcohol con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular Mw de 400 a 10000.

- 35 Según la invención el compuesto c) contiene al menos un ci) monolaurato de sorbitano y al menos un compuesto cii) diferente de ci). El término anfifílico designa la propiedad química de una sustancia de ser tanto hidrofílica como lipofílica. Es decir, puede interactuar de manera adecuada tanto con disolventes polares como con disolventes apolares. Esto se basa en que las moléculas presentan regiones tanto polares como apolares.

El compuesto del grupo polar y apolar en la molécula puede ser un enlace de éter, éster.

- 40 Preferiblemente estos compuestos deberían tener un valor HLB bajo, en particular menor de 10, es decir poco alcoxilato en comparación con el número de los átomos de carbono. Un ejemplo preferido es 2 unidades de óxido de etileno en 18 átomos de carbono o de manera especialmente preferible alcoholes grasos con 0 unidades de óxido de etileno. El número de los átomos de carbono en el grupo polar es preferiblemente menor que el número de los átomos de carbono en el grupo apolar.

- 45 Según la invención son ventajosos también compuestos correspondientes con una concentración micelar crítica (cmc) baja. Adicionalmente son ventajosos también compuestos correspondientes con una concentración de agregación crítica (cac) baja.

El componente cii) es según la invención un compuesto diferente de ci) seleccionado de compuestos con una parte

apolar con una longitud de cadena de carbono de 6 o más y uno o varios grupos OH o NH como parte polar y mezclas de los mismos. Según la invención preferiblemente la parte apolar de un compuesto adecuado como compuesto cii) presenta como máximo 18 átomos de carbono, preferiblemente como máximo 16 átomos de carbono. Un ejemplo para ello son n-alcoholes. Sin embargo el componente cii) puede ser también un alcoxilato con extremo de metilo, o contener grupos polares como los mencionados para ci).

5

La relación en peso del componente ci respecto cii asciende por ejemplo a de 0,1 a 10, preferiblemente de 0,5 a 5, de manera especialmente preferible de 0,8 a 2.

En una forma de realización de la invención el componente cii) es un compuesto hidrófobo.

Preferiblemente se emplean compuestos no iónicos como componente cii).

- 10 Además de los componentes ci) y cii) según la invención puede utilizarse también adicionalmente al menos un tensioactivo adicional en la microemulsión según la invención. Según la invención para ello, en general, pueden emplearse tensioactivos conocidos por el experto en la materia, seleccionados por ejemplo de moléculas anfílicas que se componen en particular de uno o varios grupos apolares, que contienen cadenas de carbono de más 8 átomos C. Ejemplos de ello son restos de laurilo, oleilo y estearilo. En este caso puede tratarse de tensioactivos comerciales. Estos compuestos tienen habitualmente menos de 30 átomos de carbono. Ejemplos son poliiisobutileno, poli(etileno-co-butileno), dado el caso también grupos de silicona, con la condición de que en la cristalización no aparezca ninguna cristalización de los grupos hidrófobos, y de que los grupos polares sean compatibles con el componente de poliol. Ejemplos de ello son alcoxilatos con polietilenglicol o polipropilenglicol y/o con azúcares o mezclas de los mismos. También pueden emplearse alcoxilatos de aminas grasas o alcoxilatos de amida de ácido graso.
- 15
- 20

Preferiblemente el componente c) se prefiere en una cantidad de superior al 0 a inferior al 20 % en peso preferiblemente de mayor de 0 a 16 % en peso, de manera especialmente preferible de superior al 0 al 10 % en peso, en cada caso con respecto al peso de la suma de los componentes a), b) y c). La cantidad de utilización exacta depende de la formulación.

- 25 Preferiblemente las microemulsiones son ópticamente claras. Esto significa que presentan una transmisión del 90% con 1 cm de grosor de cubeta y una longitud de onda luminosa de 700 nm.

Las microemulsiones presentan preferiblemente una señal sigmoidal continuamente decreciente, característica y suponiendo un modelo globular estructuras, es decir micelas hinchadas, con un radio entre 2 y 40 nm, preferiblemente entre 5 y 40 nm, de manera especialmente preferible entre 10 y 40 nm y en particular entre 20 y de 30 nm en la dispersión de rayos X a ángulo pequeño (SAXS).

30

Por lo demás los microemulsiones de acuerdo con la invención pueden presentar también diferentes estructuras internas. En oposición a las microemulsiones en las cuales se presentan micelas hinchadas, es decir estructuras globulares, en el caso de las microemulsiones bicontinuas que se presentan según la invención en una forma de realización ambas fases penetran de manera más intensa. Las microemulsiones bicontinuas de acuerdo con la invención muestran en mediciones SAXS un pico característico en el intervalo de nm, por ejemplo normalmente de 40 a 100 nm, y pueden diferenciarse de esta manera de microemulsiones micelares.

35

La microemulsión empleada según la invención se presenta preferiblemente de manera bicontinua, es decir que estas microemulsiones empleadas según la invención presentan en mediciones SAXS un pico característico en el intervalo de nm, por ejemplo normalmente de 40 a 100 nm.

- 40 Las mediciones SAXS se realizaron en SAXSess (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) en colimación de ranura. Como fuente de radiación X se empleó la línea  $K_{\alpha}$  del Cu (40 kV, 40 mA) y se monocromatizó con espejos Göbel. Para la detección se utilizó una placa de imagen (detector de capas) que acumula la radiación X dispersa. La temperatura de medición ascendía a 20°C, el tiempo de medición a 2 minutos, la distancia de la muestra respecto al detector de 261,2 mm. La muestra se preparó en un capilar. Con ayuda del software SAXSess se corrigen los datos de medición.

45

El software SAXsess mide la radiación dispersa de una muestra. La muestra se irradia con radiación X definida de manera exacta. El ángulo bajo el cual se detecta la radiación puede ajustarse entre 0,05° y 5°. Este intervalo contiene informaciones sobre estructuras en el intervalo de los nanómetros.

La preparación de las microemulsiones empleadas según la invención puede realizarse de diferente manera.

- 50 En una forma de realización de la invención se reúnen todos los constituyentes de la microemulsión y la microemulsión se genera mediante mezcla.

En una forma de realización adicional preferida inicialmente se mezcla el componente a) con el componente b) y a esta mezcla se añade mediante mezcla el componente c), por lo cual se forma la microemulsión.

5 En una forma de realización preferida adicional de la invención inicialmente el componente a) se mezcla con el componente c). Esta mezcla es estable y puede almacenarse durante mucho tiempo. A esta mezcla se añade mediante mezcla el componente b), por lo cual se forma la microemulsión.

La mezcla se realiza preferiblemente en todos los casos mediante agitación mecánica. En este caso puede ser ventajoso calentar la mezcla.

10 En una forma de realización preferida adicional de la invención inicialmente se mezcla una cantidad parcial del componente a) con los componentes b) y c). Esto lleva a la formación de una microemulsión de concentración superior. Este concentrado puede adaptarse al uso previsto respectivo añadiendo la cantidad del componente a) necesaria para el procesamiento posterior. Esta variante puede mejorar la logística en la facilitación de sistemas de poliuretano. Esta variante de procedimiento es posible mediante la excelente estabilidad de almacenamiento de las microemulsiones empleadas según la invención y la posibilidad de incorporar también cantidades mayores del  
15 la adición de la cantidad restante del componente a) puede realizarse ya durante el almacenamiento de la microemulsión. En una forma de realización preferida de la invención la adición de la cantidad restante del componente a) también puede realizarse solo directamente antes de la preparación de las espumas, por ejemplo en la cabeza de mezcla en la cual se mezclan el componente de polioli y el componente de isocianato.

20 Los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos (componente a) con respecto a los grupos de isocianato están seleccionados del grupo que contiene polieteralcoholes y poliesteralcoholes.

25 Los poliesteralcoholes utilizados en el componente a) se preparan en la mayoría de los casos mediante condensación de alcoholes multifuncionales, preferiblemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos multifuncionales con de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos. En una forma de realización preferida de la invención los ácidos carboxílicos son ácidos carboxílicos aromáticos, utilizándose ácido ftálico, ácido tereftálico y mezclas de los mismos. El ácido ftálico se utiliza en la síntesis de los poliesteralcoholes preferiblemente en forma del anhídrido.

30 Los poliesteralcoholes tienen preferiblemente un índice de hidroxilo en el intervalo entre 50 y de 300 mg de KOH/g y una funcionalidad en el intervalo entre 2 y 4.

Preferiblemente como componentes a) se utilizan polieteralcoholes.

Los polieteralcoholes utilizados como componente a) tienen en la mayoría de los casos una funcionalidad entre 2 y 8, en particular 3 a 8.

35 En particular se utilizan polieteralcoholes que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileno en presencia de catalizadores, preferiblemente hidróxidos alcalinos.

Como óxidos de alquileno se emplean en la mayoría de los casos óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Como moléculas iniciadoras se utilizan en particular compuestos con al menos 2, preferiblemente al menos 3, y en el uso adicional para la preparación de materiales esponjados rígidos de poliuretano de 4 a 8 grupos de hidroxilo o al menos uno, preferiblemente al menos dos grupos amino primario o secundario, en particular primario.

40 Como moléculas iniciadoras con al menos 3, preferiblemente de 4 a 8 grupos de hidroxilo, en la molécula se utilizan preferiblemente trimetilpropano, glicerina, pentaeritrol, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos de condensación oligómeros de fenol y formaldehído y condensados de Mannich a partir de fenoles, formaldehído y dialcanoamina así como melamina.

45 Como moléculas iniciadoras con al menos dos grupos amino primario en la molécula se utilizan preferiblemente di y/o poliaminas aromáticas, por ejemplo fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano, en particular mezclado con sus homólogos superiores así como di- y poliaminas alifáticas como etilendiamina. Se prefieren difenilmetano y sus homólogos superiores y toluendiamina, y en este caso en particular los isómeros 2,3- y 3,4. Como amina alifática se prefiere etilendiamina.

50 Los polieterpolioles poseen una funcionalidad de preferiblemente de 3 a 8 e índices de hidroxilo preferiblemente de 100 mg de KOH/g a 1200 mg de KOH/g y en particular de 240 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

Los polioles mencionados pueden utilizarse solos o como mezcla.

En una forma de realización preferida de la invención como componente a) se utiliza una mezcla de al menos dos polioles, en particular al menos dos polieteralcoholes.

5 En una forma de realización especialmente preferida de la invención el componente a) es una mezcla de un polieteralcohol ai) de alta funcionalidad y un polieteralcohol aii) iniciado con una amina.

El poliol ai) es preferiblemente un polieteralcohol iniciado con un azúcar, dado el caso en la mezcla con un alcohol multifuncional. El azúcar es preferiblemente sacarosa y/o sorbitol. El alcohol multifuncional es un glicol por ejemplo etilenglicol o propilenglicol o glicerina. De la manera más preferida se utiliza glicerina. El componente ai) tiene preferiblemente una funcionalidad de 4 a 8 y un índice de hidroxilo de 300 a 600 mg de KOH/g.

10 El poliol aii) es preferiblemente un polieteralcohol iniciado con una amina, en particular con una amina aromática. Como iniciadores se utilizan en particular las aminas aromáticas anteriormente mencionadas. Preferiblemente se utiliza toluendiamina (TDA), utilizándose también los isómeros 2,3- y 3,4, también denominados vecinales TDA. El poliol aii) tiene preferiblemente una funcionalidad de 3 a 6 y un índice de hidroxilo en el intervalo entre 300 y 600 mg KOH/g.

15 En una forma de realización preferida adicional de la invención las microemulsiones contienen adicionalmente agua. Esta se utiliza preferiblemente en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, con respecto al peso de las microemulsiones,

20 También el agua puede presentarse en este caso microemulsionada. Para ello los grupos polares de las moléculas anfífilas se orientarán hacia las moléculas de agua. El agua se aloja entonces en estructuras micelares o bicontinuas. La compatibilidad con agentes expansivos, es decir una formulación clara, estable del poliol se mejora igualmente mediante esta microemulsión.

Como ya se ha expuesto, las microemulsiones de acuerdo con la invención se utilizan preferiblemente para la preparación de materiales esponjados de poliuretano, en particular para la preparación de materiales esponjados rígidos de poliuretano.

Para ello las microemulsiones se hacen reaccionar con poliisocianatos.

25 La presente invención se refiere por tanto también a un procedimiento para la preparación de materiales esponjados de poliuretano mediante la reacción de

d) poliisocianatos con

a) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato seleccionados del grupo que contiene polieteralcoholes y poliesteralcoholes en presencia de

30 b) agentes expansivos y c) al menos un compuesto libre de halógeno, que a partir de los compuestos a) y b) forma una microemulsión, que contiene monolaurato de sorbitano y al menos un compuesto cii) diferente de ci) seleccionado de compuestos con una parte apolar con una longitud de cadena de carbono de 6 o más y uno o varios grupos OH o NH como parte polar y mezclas de los mismos,

utilizándose los componentes a) y b) en forma de una microemulsión de acuerdo con la invención.

35 Como poliisocianatos se consideran preferiblemente isocianatos aromáticos polivalentes.

40 En detalle, a modo de ejemplo, pueden mencionarse 2,4- y 2,6-toluendiisocianato (TDI) y las mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianato (MDI) correspondiente y las mezclas de isómeros correspondientes, mezclas a partir de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianatos, polifenil-polimetileno-poliisocianato, mezclas a partir de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianatos y polifenil-polimetileno-poliisocianatos (MDI puro) y mezclas de MDI puro y toluendiisocianatos. Los diisocianatos y poliisocianatos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas.

45 Con frecuencia se utilizan también los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir productos que se obtienen mediante reacción química de diisocianatos y/o poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo pueden mencionarse diisocianatos y/o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse dado el caso entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados como por ejemplo 2,4'-, 4,4'-difenilmetano-diisocianato, MDI puro, 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato.

Además pueden emplearse también productos de reacción de isocianatos polivalentes con polioles polivalentes, así como sus mezclas con otros diisocianatos y poliisocianatos.

Especialmente como poliisocianato orgánico se ha acreditado MDI puro con un contenido de NCO del 29 al 33 % en peso y una viscosidad a 25°C en el intervalo de 150 a 1000 mPa·s.

- 5 La preparación de los materiales esponjados se realiza habitualmente en presencia de catalizadores así como, en caso necesario, coadyuvantes y/o aditivos adicionales.

Como catalizadores se utilizan en particular compuestos que aceleran considerablemente la reacción de los grupos isocianato con los grupos reactivos con grupos isocianato.

- 10 Tales catalizadores son aminas muy básicas, como p.ej. aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, así como alcanolaminas.

En el caso de que en el material esponjado rígido hayan de incorporarse grupos de isocianuratos se requieren catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se utilizan habitualmente carboxilato de metal, en particular acetato potásico y sus soluciones.

Los catalizadores, según la exigencia, pueden utilizarse solos o en mezclas arbitrarias entre los mismos.

- 15 Como coadyuvantes y/o aditivos b4) para este fin se utilizan sustancias conocidas de por sí, por ejemplo sustancias surfactantes, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, cargas, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, protectores de hidrólisis, antiestáticos, agentes de fungiestáticos y bacterioestáticos.

Estos pueden añadirse por mezcla a las microemulsiones antes o después de la preparación de los poliuretanos o también dosificarse por separado.

- 20 Para la preparación de los materiales esponjados rígidos de poliuretano los poliisocianatos y la microemulsión se han transformado en tales cantidades que el índice de isocianato se sitúa en un intervalo entre 125 y 220, preferiblemente entre 145 y 195.

La presente invención se refiere a también materiales esponjados de poliuretano correspondientes, que pueden elaborarse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 25 Las microemulsiones empleadas según la invención se caracterizan por una estabilidad de almacenamiento muy buena. De este modo es posible renunciar a coadyuvantes adicionales utilizados hasta el momento para la estabilización de los componentes de polioli que contienen agentes expansivos, por ejemplo polioles de cadena larga.

La invención va a explicarse con más detalle con los siguientes ejemplos.

- 30 Preparación de las mezclas de polioles

Sustancias de partida utilizadas:

Poliol A: polieteralcohol a partir de sacarosa, glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 5,1, índice de hidroxilo 450, viscosidad 18500 mPa·s a 25°C

- 35 Polioli B: polieteralcohol a partir de TDA vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, contenido de óxido de etileno: 15%, funcionalidad 3,8, índice de hidroxilo 390, viscosidad 13000 mPa·s a 25°C

Polioli C: polieteralcohol a partir de TDA vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, contenido de óxido de etileno: 15%, funcionalidad 3,9, índice de hidroxilo 160, viscosidad 650 mPa·s a 25°C

Estabilizador: Tegostab® B 8491 (estabilizador de espuma basado en polieterpolisiloxano de Evonik)  
Catalizador 1: dimetilciclohexilamina (DMCHA)  
Catalizador 2: pentametildietilentríamina (PMEDETA)  
Catalizador 3: N,N',N'-tris-dimetilamino-propilhexahidrotiazina  
S-Maz 20: monolaurato de sorbitano (BASF)

- 40 A partir de las sustancias de partida indicadas se prepararon componentes de polioli tal como se indican en la tabla 1,2 y 3. Después de 24 h se comprobó la estabilidad de fase.



Tabla 1

	1	2 (según la invención)
Componente de polioliol [partes en peso]		
Poliol A	60	60
Poliol B	23	23
Poliol C	10	-
S-maz 20	-	5
n-decanol	-	5
Agua	2,55	2,55
Estabilizador	2,75	2,75
Catalizador	1,7	1,7
Ciclopentano	15	15
Estabilidad de fase a 6°C después de 24 h	turbio	homogéneo

Tabla 2

	3	4 (según la invención)
Componente de polioliol [partes en peso]		
Poliol a	53	53
Poliol b	36	36
Poliol c	4	-
S-maz 20	-	2
n-decanol	-	2
Agua	2,55	2,55
Estabilizador	2,75	2,75
Catalizador	1,7	1,7
Ciclopentano	15	15
Estabilidad de fase a 6°C después de 24 h	turbio	homogéneo

Tabla 3

	5	6 (según la invención)
Componente de poliol [partes en peso]		
Poliol A	57	57
Poliol B	30	30
Poliol C	6	-
S-maz 20	-	3
n-decanol	-	3
Agua	2,55	2,55
Estabilizador	2,75	2,75
Catalizador	1,7	1,7
Ciclopentano	15	15
Estabilidad de fase a 6°C después de 24 h	turbio	homogéneo

Los ejemplos 1, 3 y 5 representan ejemplos comparativos y después de 24 h son turbios. Los sistemas en los ejemplos 2, 4 y 6 (según la invención) con una mezcla de tensioactivos que se compone de los mismos porcentajes de S-Maz 20 y n-decanol son después de 24 h monofásicos y claros, lo que indica un componente de fase estable.

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de una microemulsión, que contiene
- a) al menos un compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, seleccionados del grupo que contiene polieteralcoholes y poliesteralcoholes,
- 5 b) al menos un compuesto orgánico apolar, seleccionado del grupo que contiene alcanos con cadena no ramificada y de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula, alcanos con cadena ramificada y de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula, cicloalcanos con de 3 a 7 átomos de carbono en la molécula y alquenos con de 3 a 7 carbonos en la molécula,
- 10 c) al menos un compuesto libre de halógeno, que a partir de los compuestos a) y b) forma una microemulsión que contiene ci) monolaurato de sorbitano y al menos un compuesto cii) diferente de ci) seleccionado de compuestos con una parte apolar con una longitud de cadena de carbono de 6 o más y uno o varios grupos OH o NH como parte polar y mezclas de los mismos,
- conteniendo el compuesto orgánico apolar b) compuestos que contienen flúor, para la preparación de materiales esponjados de poliuretano.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto a) es un polieteralcohol.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto a) es un polieteralcohol con una funcionalidad de 2 a 8 y un peso molecular Mw de 400 a 10000.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto cii) es un compuesto no iónico.
5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las microemulsiones son ópticamente claras.
- 20 6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque presentan una señal sigmoidal continuamente decreciente, característica y, suponiendo un modelo globular, presentan estructuras entre 2 y 40 nm, en la dispersión de rayos X a ángulo pequeño (SAXS).
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los componentes c) se presentan en una cantidad de superior al 0 a menor del 20 % en peso, con respecto al peso de la suma de los componentes a), b) y c).
- 25 8. Procedimiento para la preparación de materiales esponjados de poliuretano mediante la reacción de
- d) poliisocianatos con
- a) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, seleccionados del grupo que contiene polieteralcoholes y poliesteralcoholes, en presencia de
- b) agentes expansivos y
- 30 c) al menos un compuesto libre de halógeno, que a partir de los compuestos a) y b) forma una microemulsión que contiene ci) monolaurato de sorbitano y al menos un compuesto cii) diferente de ci) seleccionado de compuestos con una parte apolar con una longitud de cadena de carbono de 6 o más y uno o varios grupos OH o NH como parte polar y mezclas de los mismos,
- caracterizado porque los componentes a) y b) se utilizan en forma de una microemulsión tal como se define en la
- 35 reivindicación 1 a 7.
9. Materiales esponjados de poliuretano, que pueden prepararse según la reivindicación 8.