

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 510**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/18</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/22</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/49</b>	(2006.01)
<b>C08L 71/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2014 PCT/EP2014/067266**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024820**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2014 E 14750724 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3036267**

54 Título: **Espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato mejoradas a base de polioles de poliéter modificados por ácidos grasos**

30 Prioridad:

**20.08.2013 EP 13180963**

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

**20.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KALUSCHKE, TOBIAS y  
KAMPF, GUNNAR**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 655 510 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

Espumas rígidas de poliuretano y poliisocianurato mejoradas a base de polioles de poliéter modificados por ácidos grasos.

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano y de poliisocianurato con empleo de polioles de poliéter modificados por ácido graso, así como polioles de poliéter, elaborados mediante reacción de al menos un compuesto con una funcionalidad de OH de 2 ó 3 con óxido de alquileno, donde la proporción en peso de óxido de etileno en el peso total de óxido de alquileno es de al menos el 90% en peso. La presente invención se relaciona, aparte de esto, con las espumas rígidas así obtenibles, así como con su empleo para la producción de elementos tipo sándwich con capas externas rígidas o flexibles. Por otra parte, 10 la presente Invención se dirige al componente polioli subyacente.

15 La producción de espumas rígidas de poliuretano es conocida y se describe en numerosas publicaciones de patente y de literatura. Las espumas rígidas de poliuretano se producen habitualmente mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o varios compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, particularmente con polioles de poliéter de la polimerización de óxido de alquileno o polioles de poliéster de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos, en presencia de propelentes, catalizadores y opcionalmente auxiliares y/o aditivos.

20 Un importante ámbito de aplicación de las espumas rígidas de poliuretano son los elementos compuestos. La producción de elementos compuestos a partir de capas externas particularmente metálicas y un núcleo de espumas a base de isocianato, en la mayoría de los casos espumas de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR), designados frecuentemente también como elementos tipo sándwich, en instalaciones de doble banda de operación continua, se practica actualmente a gran escala. Además de los elementos tipo sándwich para el aislamiento de cámaras frigoríficas, los elementos con capas externas coloreadas para el diseño de fachadas de los más diversos edificios adquieren cada vez más importancia. Como capas externas se utilizan, además, además de chapas de acero recubiertas, también chapas de acero fino, cobre o aluminio.

25 Es importante que las espumas rígidas de poliuretano llenen los huecos de manera uniforme y sin rechupes, de forma que se produzca una construcción estable mediante la mejor conexión posible con las capas externas, que sirva para un buen aislamiento térmico. Para evitar imperfecciones de la espuma se tiene que introducir la mezcla de reacción espumable dentro de un breve periodo en la cavidad a aislar. Para rellenar estos objetos se utilizan habitualmente máquinas de baja presión o preferentemente de alta presión.

30 Las espumas rígidas de poliuretano apropiadas pueden producirse de manera conocida mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o varios compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos en presencia de propelentes, catalizadores y opcionalmente auxiliares y/o aditivos. Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato se utilizan habitualmente en la producción de las espumas rígidas de poliuretano alcoholes de poliéter y/o de poliéster.

35 Debido a la alta reactividad, en los sistemas de espuma rígida generalmente no se utiliza ningún polioli con grupos OH primarios reactivos. Como polioles de espuma rígida son útiles en el estado actual de la técnica de manera totalmente principal los polieteroles a base de óxido de propileno, pues al emplear estos polioles puede controlarse mejor la reactividad del sistema. Se refieren a esto por ejemplo expresamente J.M. Buist y H. Gudgeon en Avances en Tecnología de Poliuretanos (Advances in Polyuretane Technology), Maclaren and Sons Ltd, Londres, 1968, pg. 40 190.

45 Los polioles de espuma rígida propoxilados altamente funcionales típicos con índices de OH de más de 400 mg KOH/g se mezclan en sistemas de espuma rígida según el estado de la técnica opcionalmente con bajos porcentajes de polioles de cadena larga de baja funcionalidad de como máximo 3. Perjudicialmente, la adición de estos polioles con baja funcionalidad origina sin embargo generalmente una reducción del endurecimiento durante la reacción de espumación.

50 Si se usaran polioles de poliéter etoxilados con grupos OH primarios terminales en mayor proporción en los sistemas de espuma rígida, se tendría que reducir generalmente mucho la proporción de catalizador mediante la elevada reactividad de los componentes del sistema, para obtener iguales tiempos de secado de la espuma. La cantidad en este contexto reducida de catalizador conlleva sin embargo una capacidad de endurecimiento significativamente peor de la espuma de poliuretano. Como los catalizadores de espuma rígida empleados habitualmente presentan sin embargo un elevado potencial de riesgo, es sin embargo deseable reducir las concentraciones de estas sustancias en los sistemas de espuma rígida de poliuretano.

Además del generalmente peor endurecimiento de la espuma, el empleo de mayores concentraciones de polieteroles a base de óxido de etileno junto con los habituales polioles de espuma rígida a base de óxido de

propileno conlleva, además, debido a la diferencia de polaridad de ambos polioles, a menudo problemas de estabilidad de almacenamiento de los componentes del sistema. Por estos motivos se evitan habitualmente los polioles de poliéter con mayores concentraciones de óxido de etileno en los sistemas de espuma rígida de celda cerrada.

- 5 En la DE-A 197 23 193 se nombran espumas rígidas con una conductividad térmica reducida. Los polioles utilizados tienen parcialmente un bloque interno de óxido de etileno, lo que debería influir favorablemente en la viscosidad.

En la EP-A 463493 se describen espumas rígidas hidromecánicas, que se emplean como espuma floral. Los polioles usados contienen asimismo bloques internos conteniendo óxido de etileno.

- 10 En la DE-A 36 27 236 se reivindican espumas rígidas hidrofílicas, que co-emplean poliéteres conteniendo óxido de etileno. Las espumas mencionadas son de celda abierta y únicamente apropiadas como espuma floral.

En la EP-A 0968240 se describen espumas de poliisocianurato modificadas por poliuretano o uretano, cuyo componente del sistema contenga en bajos porcentajes al menos dos monoolos de poliéter de polioxietileno, para mejorar la solubilidad del propelente.

- 15 En la DE A-26 07 380 se describen espumas de poliisocianurato, que se producen con empleo de un alto porcentaje de FCKW. Además, se emplean también polieteroles, que pueden contener hasta un 50% de óxido de etileno.

Las WO 98/21256 y WO 98/21260 revelan espumas rígidas de baja dureza, que tras un proceso de abatanado adquieren el carácter de espumas blandas. Las recetas descritas emplean en concentraciones secundarias también polioles con porcentajes de óxido de etileno.

- 20 En la EP\_A 1293524 se describe una mezcla de polioles para la producción de espumas rígidas de reacción retardada, consistente en una alta proporción de polioles de poliéter ricos en óxido de etileno. El endurecimiento de la espuma de estos sistemas no es sin embargo suficiente.

Según el presente estado actual de la técnica no se logra, empleando polieteroles ricos en óxido de etileno con grupos OH terminales, preparar espumas rígidas de alta calidad, particularmente no quebradizas con una baja cantidad de catalizador con al mismo tiempo buen endurecimiento.

- 25 Existía por consiguiente el objeto de desarrollar sistemas de espuma rígida de poliuretano, que necesiten una cantidad reducida de catalizador para la reacción, pero tengan no obstante un buen endurecimiento de la espuma y conduzcan a espumas duras de celda cerrada de baja fragilidad. Además, los sistemas de espuma rígida de poliuretano desarrollados deberían construirse a base de un componente poliol de fase estable con buena estabilidad al almacenamiento y una baja viscosidad y tener un tiempo de arranque suficientemente largo.

- 30 Este objeto se resuelve mediante un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato, que comprenda la transformación de

A) al menos un poliisocianato,

B) al menos un poliol de poliéter modificado por ácido graso,

- 35 C) al menos un poliol de poliéter elaborado mediante reacción de al menos un poliol como iniciador con óxido de alquileo,

D) opcionalmente uno o varios polioles, que se distingan de aquellos del componente B) y C), donde la razón la proporción en peso del componente D) respecto de la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) y C) ascienda a de 0 a 1,

E) opcionalmente uno o varios agentes ignífugos,

- 40 F) uno o varios propelentes,

G) uno o varios catalizadores, y

H) opcionalmente otros auxiliares y/o aditivos,

donde el al menos un poliol del componente C) se seleccione entre compuestos con una funcionalidad de OH de 2 ó 3 y la proporción en peso de óxido de etileno en el peso total de óxido de alquileo en el componente C) ascienda a al menos el 90% en peso, y el componente B) se defina conforme a la reivindicación 1.

Componente A

5 Se entiende por poliisocianato en el contexto de la presente invención un compuesto orgánico, que contenga al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir la funcionalidad ascienda a por lo menos 2. Si los poliisocianatos o una mezcla de varios poliisocianatos usados/a no tuviera(n) ninguna funcionalidad uniforme, el valor medio compensado en número de la funcionalidad del componente A) empleado ascendería a por lo menos 2.

10 Como poliisocianatos A) entran en consideración los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos conocidos. Estos isocianatos polifuncionales son conocidos o pueden producirse por métodos conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden utilizarse particularmente también como mezclas, de forma que el componente A) contenga en este caso diversos isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que entran en consideración como poliisocianato tienen dos (denominados en adelante diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

15 Individualmente, cabe citar particularmente: diisocianatos de alquileo con de 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquílico, como diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de 2-etiltetrametileno diisocianato-1,5 de 1,4,2-metilpentametileno, diisocianato-1,4 de tetrametileno, y preferentemente diisocianato-1,6 de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-  
20 hexahidrotoluileno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-díciclohexilmetano así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente poliisocianatos aromáticos, como diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'-y 2,2'-difenilmetano y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,2'-difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano e y  
25 poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianatos de toluileno.

Son particularmente apropiados: diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5-  
30 diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isofozona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano y diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-díciclohexilmetano.

Frecuentemente se emplean también poliisocianatos modificados, es decir productos, que se obtienen mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos y que presentan al menos dos grupos isocianato reactivos por  
35 molécula. Cabe citar particularmente los poliisocianatos que contengan grupos: éster, urea, de Biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretodiona, carbamato y/o uretano.

Se prefieren especialmente como poliisocianatos del componente A) los siguientes modos de operación:

- i) Isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de toluileno (TDI), particularmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- 40 ii) Isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), particularmente 2,2'-MDI ó 2,4'-MDI ó 4,4'-MDI o MDI oligomérico, designado también como isocianato de polifenilpolimetileno, o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano citados previamente, o MDI bruto, que se obtiene en la producción de MDI, o mezclas de al menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados del MDI de bajo peso molecular mencionados previamente;
- 45 iii) Mezclas de al menos un isocianato aromático conforme al modo de operación i) y al menos un isocianato aromático conforme al modo de operación ii).

Como poliisocianato se prefiere muy especialmente el diisocianato de difenilmetano polimérico. El diisocianato de difenilmetano polimérico (denominado en lo sucesivo MDI polimérico) se trata de una mezcla de MDI dinuclear y productos de condensación oligoméricos y, por consiguiente, derivados, del diisocianato de difenilmetano (MDI). Los  
50 poliisocianatos pueden estar formados preferentemente también a partir de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

## ES 2 655 510 T3

5 El MDI polimérico contiene, además de MDI de dos núcleos, uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad de más de 2, particularmente 3 ó 4 ó 5. El MDI polimérico es conocido y se designa frecuentemente como isocianato de polifenilpolimetileno o también como MDI oligomérico. El MDI polimérico está constituido habitualmente por una mezcla de isocianatos basados en MDI con diferentes funcionalidades. Habitualmente se utiliza MDI polimérico mezclado con MDI monomérico.

La funcionalidad (media) de un poliisocianato, que contenga MDI polimérico, puede variar en el rango de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, particularmente de 2,3 a 4, más particularmente de 2,4 a 3,5. Una mezcla tal de isocianatos polifuncionales basados en MDI con diferentes funcionalidades es particularmente el MDI bruto, que se obtiene como producto intermedio en la producción de MDI.

10 Los isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI son conocidos y son comercializados por ejemplo por BASF Polyuretanes GmbH bajo el nombre Lupranat®.

La funcionalidad del componente A) asciende preferentemente a al menos dos, particularmente al menos 2,2 y de manera especialmente preferente al menos 2,4. La funcionalidad del componente A) asciende preferentemente a de 2,2 a 4 y de manera especialmente preferente de 2,4 a 3.

15 El contenido en grupos isocianato del componente A) asciende preferentemente a de 5 a 10 mmol/g, particularmente de 6 a 9 mmol/g, de manera especialmente preferente de 7 a 8,5 mmol/g. El experto sabe que el contenido en grupos isocianato en mmol/g y el llamado peso equivalente en g/equivalente están en una relación recíproca. El contenido en grupos isocianato en mmol/g se origina a partir del contenido en % en peso según la ASTM D-5155-96 A.

20 En un modo de operación especialmente preferente, el componente A) consiste en al menos un isocianato polifuncional seleccionado entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el contexto de este modo de operación preferido, el componente A) contiene de manera especialmente preferente diisocianato de difenilmetano oligomérico y tiene una funcionalidad de al menos 2,4.

25 La viscosidad (DIN 53018 a 25°C) del componente A) usado puede variar en un amplio rango. El componente A) presenta preferentemente una viscosidad de 100 a 3000 mPa•s, de manera especialmente preferente de 200 a 2500 mPa•s.

### Componente B

30 Conforme a la invención, el componente B) consiste en uno o varios polioles de poliéter modificados por ácido graso. Por un poliol de poliéter modificado por ácido graso debe entenderse en el contexto de la presente invención un producto de reacción de como mínimo una molécula iniciadora con óxido de alquileo y al menos un ácido graso o un derivado de ácido graso. Estos polioles son conocidos para el experto. El componente B es el producto de reacción de

35 B1) del 15 al 63% en peso, particularmente del 20 al 55% en peso, de uno o de varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,

B2) del 2 al 30% en peso, particularmente del 5 al 25% en peso, de uno o de varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácido graso, y/o aceites vegetales,

B3) del 35 al 83% en peso, particularmente del 40 al 75% en peso, de uno o de varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono,

40 en cada caso relativo a la proporción en peso de los componentes B1) a B3), que suma el 100% en peso.

Los polioles, poliaminas o mezclas de polioles y/o poliaminas del componente B1) tienen preferentemente una funcionalidad media de 3 a 6, de manera especialmente preferente de 3,5 a 5,5.

45 Los polioles o poliaminas preferidos del componente B1) se seleccionan del grupo consistente en sorbita, glucosa, sucrosa, pentaeritrita, trimetilolpropano, glicerina, toluidendiamina, etilendiamina, etilenglicoles, propilenglicol y agua. Se prefieren especialmente sorbita, glucosa, sucrosa, glicerina, agua y etilenglicoles, así como mezclas de estos; se prefieren particularmente las mezclas que contengan dos o más compuestos seleccionados entre sacarosa, glicerina, agua y dietilenglicol.

En un modo de operación especial, el componente B1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa.

La proporción del componente B1) en la proporción en peso de los componentes B1) a B3) asciende además de manera especialmente preferente a del 15 al 63% en peso, particularmente del 20 al 55% en peso, de manera muy especialmente preferente del 23 al 30% en peso.

5 En general, el componente B2) consiste en uno o varios ácidos grasos, uno o varios monoésteres de ácido graso o uno o varios aceites vegetales. Preferentemente se usan ácidos grasos o monoésteres de ácido graso, seleccionados del grupo constituido por ácidos polihidrograsos, ácido ricinoleico, aceites modificados por hidroxilo, ácidos grasos y monoésteres de ácido graso modificados por hidroxilo a base de los ácidos miristoleico, palmitoleico, oleico, vaccénico, petrosélico, gadoleico, erúcico, nervónico, linólico, alfa- y gamma-linoleico, estearidónico, esteárico, araquidónico, tinmodónico, clupanodónico y cervónico. Los monoésteres de ácido graso  
10 preferidos son los ésteres metílicos, particularmente el éster metílico del ácido oleico.

En un modo de operación preferido de la invención, los ácidos grasos o monoésteres de ácido graso B2) se emplean en forma de ésteres metílicos de ácido graso, biodiésel o ácidos grasos puros. Se prefieren especialmente el biodiésel y los ácidos grasos puros, especialmente los ácidos grasos puros, preferentemente los ácidos oleico y esteárico, particularmente el ácido oleico.

15 En otro modo de operación preferido de la presente invención, el ácido graso o el monoéster de ácido graso B2) es ácido oleico o esteárico o un derivado de estos ácidos grasos; se prefieren especialmente: ácido oleico, éster metílico del ácido oleico, ácido esteárico y éster metílico del ácido esteárico. El ácido graso o el monoéster de ácido graso es útil generalmente para mejorar la solubilidad del propelente en la producción de espumas de poliuretano.

20 La proporción del componente B2) en la cantidad total de los componentes B1) a B3) asciende de manera especialmente preferente a del 2 al 25% en peso, particularmente del 5 al 20% en peso, de manera muy especialmente preferente del 8 al 17% en peso y muy particularmente del 10 al 15% en peso.

25 Mediante los modos de operación preferidos descritos anteriormente del componente B2) se obtiene particularmente una baja viscosidad del componente poliol resultante B) a H). Son óxidos de alquileo B3) apropiados con de 2 a 4 átomos de carbono por ejemplo: tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- y/o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden emplearse individualmente, alternantes en sucesión o como mezclas. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno; se prefieren especialmente las mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno con al menos un 35% en peso de óxido de propileno, se prefiere particularmente el óxido de propileno puro.

30 La transformación para obtener el componente B) se realiza preferentemente en presencia de un catalizador de alcoxilación. En un modo de operación preferido se utiliza como catalizador de alcoxilación una amina, particularmente N,N-dimetiletanolamina o imidazoles. Se prefiere especialmente el imidazol.

La proporción de óxidos de alquileo en la cantidad total del componente B) asciende en general a del 35 al 83% en peso, preferentemente del 40 al 75% en peso, de manera especialmente preferente del 50 al 65% en peso.

35 Los polioles de poliéter modificados `por ácido graso usados conforme a la invención en el contexto del componente B) tienen preferentemente un índice de OH de 200 a 700 mg KOH/g, particularmente de 300 a 600 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 350 a 500 mg KOH/g y de manera muy especialmente preferente de 380 a 460 mg KOH/g. Los polioles de poliéter modificados `por ácido graso usados conforme a la invención tienen una funcionalidad media de 2,5 a 8, preferentemente de 3 a 6, de manera especialmente preferente de 3,5 a 5,5 y particularmente de 4 a 5. La viscosidad de los polioles de poliéter modificados `por ácido graso usados conforme a la  
40 invención asciende en general a < 10 000 mPa\*s, preferentemente a < 7000 mPa\*s, de manera especialmente preferente a < 5000 mPa\*s y en especial a < 4500 mPa\*s, en cada caso medida a 25 °C según la DIN 53018.

45 En general, la proporción de los polioles de poliéter modificados `por ácido graso B) utilizados conforme a la invención es > 20% en peso, preferentemente > 30% en peso, de manera especialmente preferente > 40% en peso y de manera particularmente preferente > 45% en peso, relativa a la proporción en peso total de los componentes B) a H).

En general, la proporción de los polioles de poliéter modificados `por ácido graso B) conformes a la invención es < 90% en peso, preferentemente < 80% en peso, de manera especialmente preferente < 70% en peso y de manera particularmente preferente < 65% en peso, relativa a la proporción en peso total de los componentes B) a H).

#### Componente C

50 Conforme a la invención, el componente C) consiste en al menos un poliol de poliéter elaborado mediante reacción de al menos un poliol como iniciador con óxido de alquileo, donde el al menos un poliol del componente C) se

selecciona entre compuestos con una funcionalidad de OH de 2 ó 3 y la proporción en peso de óxido de etileno en el peso total de óxido de alquileo en el componente C) es de al menos el 90% en peso.

5 La proporción en peso de óxido de etileno en el peso total de óxido de alquileo en el componente C) asciende preferentemente a al menos un 92% en peso, particularmente al menos un 94% en peso, de manera especialmente preferente al menos un 96% en peso, particularmente al menos el 98% en peso. Como óxido de alquileo para la producción de los polioles de poliéter C) usados conforme a la invención se usa de manera totalmente particular preferentemente sólo óxido de etileno, es decir, la proporción en peso de óxido de etileno en el peso total de óxido de alquileo en el componente C) asciende en este modo de operación al 100% en peso.

10 Los polioles de poliéter son, en comparación con los polioles de poliéter modificados por ácido graso, compuestos, que presentan al menos un enlace éter y al menos dos grupos hidroxilo reactivos, aunque no poseen ningún grupo ácido graso.

Los polioles de poliéter C) utilizados conforme a la invención, se elaboran por procedimientos conocidos en presencia de un catalizador de alcoxilación, designado en adelante como catalizador.

15 Catalizadores apropiados son particularmente los hidróxidos alcalinos, como los hidróxidos sódico o potásico, o alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato sódico o potásico o isopropilato potásico. Son catalizadores apropiados, aparte de estos, los catalizadores de alcoxilación amínicos, particularmente dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de estos.

20 Los catalizadores de alcoxilación preferidos son KOH y catalizadores de alcoxilación amínicos. Como al usar KOH como catalizador de alcoxilación, el poliéter primero se tiene que neutralizar y la sal de potasio resultante se tiene que separar, se prefiere particularmente el empleo de catalizadores de alcoxilación amínicos. Los catalizadores de alcoxilación amínicos preferidos se seleccionan del grupo que contiene dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de estos, de manera especialmente preferente imidazol.

25 Preferentemente no se usa como iniciador para el componente C) ninguna amina aromática. Los iniciadores para el componente C) no contienen de manera especialmente preferente ningún grupo amino. Son compuestos especialmente preferentes con una funcionalidad de OH de 2 ó 3 etilenglicol y glicerina, particularmente glicerina.

El índice de OH de los polioles de poliéter del componente C) asciende preferentemente a de 1500 a 150, de manera especialmente preferente de 1200 a 200, particularmente de 900 a 300 y especialmente de 700 a 400 mg KOH/g.

30 En general, la proporción del componente C) asciende a del 1 al 60% en peso, preferentemente del 2 al 45% en peso, de manera especialmente preferente del 5 al 35% en peso, relativo al peso total de los componentes B) a H).

Componente D)

35 Conforme a la invención, pueden usarse como componente D) uno o varios polioles, que se distingan de aquellos de los componentes B) y C). Los polioles D) apropiados son además particularmente polioles de poliéter y polioles de poliéster. Conforme a la invención, la razón de proporciones en peso del componente D) respecto de la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) y C) asciende a de 0 a 1.

40 La razón de proporciones en peso del componente D) respecto de la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) y C) asciende preferentemente a de 0 a 0,8, particularmente de 0 a 0,7, de manera especialmente preferente de 0 a 0,5, particularmente de 0 a 0,4, de manera muy especialmente preferente de 0 a 0,3, más particularmente de 0 a 0,2, de manera expresamente preferente de 0 a 0,1. En un modo de operación especialmente preferente no se usa ningún componente D). En consideración de los modos de operación particulares descritos anteriormente, se asegura que la cantidad de catalizador empleada puede reducirse sin empeorar la capacidad de endurecimiento de la espuma de poliuretano. Al mismo tiempo, el correspondiente componente polioliol es estable al almacenamiento.

45 Los polioles de poliéster apropiados pueden elaborarse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o mezclas de aromáticos y alifáticos, y alcoholes polivalentes, preferentemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

50 Como ácidos dicarboxílicos entran particularmente en consideración los ácidos: succínico, glutárico, adípico, córcuico, azelaico, sebácico, decanodicarboxílico, maleico, fumárico, ftálico, isoftálico y tereftálico. Se pueden usar asimismo derivados de estos ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo tereftalato de dimetilo. Los ácidos

dicarboxílicos pueden utilizarse además tanto individualmente como también mezclados. En vez de los ácidos dicarboxílicos libres pueden emplearse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se utilizan preferentemente ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, mezclados o en solitario. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se usan preferentemente mezclas de ácidos dicarboxílicos de los ácidos succínico, glutárico y adípico en razones de concentraciones de por ejemplo 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y particularmente ácido adípico. Ejemplos de alcoholes bi- y polivalentes, particularmente dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y/o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Preferentemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, particularmente mezclas de 1,4- butanodiol, 1,5- pentanodiol y 1,6- hexanodiol. Pueden utilizarse además polioles de poliéster de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.

Para la producción de los otros polioles de poliéster para el componente D) se emplean también materiales de partida de base biológica y/o sus derivados, como por ejemplo aceite de ricino, ácidos polihidroxi grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados por hidroxilo, aceite de semillas de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de semillas de soja, aceite de semillas de trigo, aceite de colza, aceite de semillas de girasol, aceite de cacahuete, aceite de hueso de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nueces de Macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa mosqueta, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos modificados por hidroxilo y ésteres de ácido graso a base de los ácidos miristoleico, palmitoleico, oleico, vaccénico, petrosélico, gadoleico, erúxico, nervónico, linólico,  $\alpha$ - y  $\gamma$ -linoleico, estearidónico, araquidónico, timnodónico, clupanodónico y cervónico.

En un modo de operación particularmente preferido no se utiliza en el contexto del componente D) ningún poliol de poliéster, es decir, si se usara un componente D), se preferirían los polioles de poliéster como componente D).

Como componente D) pueden transformarse por consiguiente adicionalmente o preferentemente alternativamente uno o varios polioles de poliéster. Los polieteroles D) apropiados pueden producirse por procedimientos conocidos, por ejemplo por polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono con hidróxidos alcalinos, como hidróxido sódico o potásico; alcoholatos alcalinos, como metilato sódico, etilato sódico o potásico; o catalizadores de alcoxilación amínicos, como dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y/o derivados del imidazol, con empleo de al menos una molécula iniciadora, que contenga de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos combinados, o por polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro o greda.

Son óxidos de alquileo apropiados por ejemplo: tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- y/o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden emplearse individualmente, alternantes en sucesión o como mezclas. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, de manera especialmente preferente óxido de propileno.

Como moléculas iniciadoras entran por ejemplo en consideración: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como los ácidos succínico, adípico, ftálico y tereftálico; diaminas alifáticas y aromáticas, opcionalmente sustituidas por N-mono-, N,N- y N,N'-dialquilo con de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquílico, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- y/o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, opcionalmente sustituidas/o por mono- y dialquilo. Se prefieren especialmente preferente las aminas diprimarias citadas, por ejemplo, etilendiamina.

Como moléculas iniciadoras entran además en consideración: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina; dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina; y trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina; y amoniaco.

Preferentemente se usan alcoholes bi- o polivalentes, como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbita y sacarosa.

El índice de OH de los polioles de poliéster del componente D), si los contuviera, ascendería preferentemente a de 1500 a 100, de manera especialmente preferente de 1200 a 150, particularmente de 900 a 200 y en especial de 700 a 200 mg KOH/g.

En general, la proporción del componente D) asciende a del 0 al 35% en peso, preferentemente del 0 al 25% en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 15% en peso, relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H). De manera muy especialmente preferente no se co-empieza ningún otro poliol D), es



decir la proporción del componente D) en el componente polioliol asciende de manera muy especialmente preferente al 0% en peso.

Componente E)

5 Como agentes ignífugos E) pueden usarse en general los agentes ignífugos conocidos del estado actual de la técnica. Son agentes ignífugos apropiados por ejemplo los ésteres bromados, éteres bromados (ixol) o alcoholes bromados como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados como fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de tris-(1,3-dicloropropilo), fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, éster dietílico del ácido dietanolaminometilfosfónico, así como polioles ignífugas comerciales conteniendo halógenos.  
10 Como otros fosfatos o fosfonatos pueden utilizarse fosfonato de dietileno (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) como agentes ignífugos líquidos.

15 Aparte de los agentes ignífugos ya citados pueden emplearse también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, como fósforo rojo, preparaciones que contengan fósforo rojo, óxido de aluminio hidratado, óxido de antimonio, óxido de arsénio, polifosfato de amonio y sulfato cálcico, grafito expandible o derivados del ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina, así como opcionalmente almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina, grafito expandible y opcionalmente poliésteres aromáticos para la ignifugación de las espumas rígidas de poliuretano.

20 Los agentes ignífugos preferidos no tienen ningún grupo reactivo frente a grupos isocianato. Los agentes ignífugos son preferentemente líquidos a temperatura ambiente. Se prefieren especialmente TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK, particularmente TCPP.

25 En general, la proporción de los agentes ignífugos E) asciende a del 0 al 30% en peso. El componente E) se usa preferentemente en una proporción de al menos un 1% en peso, de manera especialmente preferente de al menos un 5% en peso, en cada caso relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H). por otra parte, el componente E) se utiliza preferentemente en una proporción de como máximo un 20% en peso, de manera especialmente preferente como máximo un 15% en peso relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H).

Componente F)

30 A los propelentes F), que se emplean para la producción de las espumas rígidas de poliuretano, pertenecen preferentemente agua, ácido fórmico y mezclas de estos. Estos reaccionan con grupos isocianato para dar dióxido de carbono y, en el caso del ácido fórmico, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Como estos propelentes liberan el gas a través de una reacción química con los grupos isocianato, se designan como propelentes químicos. Además, pueden utilizarse propelentes físicos como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Apropriados son particularmente los fluidos, que sean inertes frente a los poliisocianatos A) y tengan puntos de ebullición por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 50 °C, a presión atmosférica, de forma que se evaporen bajo la influencia de la reacción exotérmica de poliadición. Ejemplos de estos fluidos usados preferentemente son alcanos, como heptano, hexano, n- e isopentano, preferentemente mezclas técnicas de n- e iso-pentanos, n- e iso-butano y propano; cicloalcanos, como ciclopentano y/o ciclohexano; éteres, como furano, dimetiléter y dietiléter; cetonas, como acetona y metiletilcetona, ésteres alquílicos de ácido carboxílico, como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo e hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. También pueden utilizarse mezclas de estos fluidos de bajo punto de ebullición entre ellos y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Apropriados son además ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo los ácidos fórmico, acético, oxálico, ricinoleico y compuestos que contengan grupos carboxilo.

45 Preferentemente se emplean como propelente químico agua, mezclas ácido fórmico-agua o ácido fórmico; son propelentes químicos especialmente preferentes las mezclas ácido fórmico-agua, así como el agua. Preferentemente no se usa ningún hidrocarburo halogenado como propelente. Preferentemente se utilizan como propelente físico isómeros del pentano, particularmente n-pentano y/o ciclopentano, y/o mezclas de isómeros del pentano.

50 Se prefieren de manera totalmente especial los propelentes del componente F) seleccionados del grupo constituido por agua, ácido fórmico y pentano, particularmente del grupo agua y pentano. Se prefiere expresamente como componente F) una mezcla de agua y pentano.

Los propelentes están o bien completa o parcialmente disueltos en el componente polioliol (es decir B+C+D+E+F+G+H) o se agregan directamente antes de espumar el componente polioliol a través de un mezclador

estático. El agua, mezclas ácido fórmico-agua o ácido fórmico existen habitualmente completa o parcialmente disueltos en el componente polioli. El propelente físico (por ejemplo, pentano) y opcionalmente el resto del propelente químico se dosifica "online", es decir directamente antes de la producción de las espumas rígidas.

5 Al componente polioli se le añade in situ pentano, eventualmente una parte del propelente químico, así como parcial o completamente el catalizador. Los auxiliares y aditivos, como también los agentes ignífugos están ya contenidos en la mezcla de polioles.

10 Si fuese útil agua, ácido fórmico o una mezcla ácido fórmico-agua como propelente, el componente polioli (B+C+D+E+F+G+H) se agregaría preferentemente en una proporción del 0,2 al 10% en peso, relativa al componente B). La adición del agua, ácido fórmico o mezcla ácido fórmico-agua puede realizarse en combinación con el empleo de los otros propelentes descritos. Preferentemente se utiliza agua o una mezcla ácido fórmico-agua en combinación con pentano.

La cantidad empleada de propelente y/o de mezcla de propelentes es del 1 al 35% en peso, preferentemente del 1 al 25% en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 al 20% en peso, en cada caso relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H).

15 Componente G)

Como catalizadores G) para la producción de las espumas rígidas de poliuretano se utilizan particularmente compuestos que aceleren fuertemente la reacción de los compuestos que contengan átomos de hidrógeno reactivos, particularmente grupos hidroxílicos, de los componentes B) a H) con los poliisocianatos A).

20 Apropriadamente se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametildiaminodietílico, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- y/o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N,N-tetrametilbutanodiamina, N,N,N,N-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, éter de bis(2-dimetilaminoetilo), dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2).octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)-etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo, N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietilendiamina.

30 Apropriadas son también sales metálicas, como cloruro de hierro(II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferentemente sales de estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño, así como particularmente mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

35 Como catalizadores entran además en consideración: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido sódico y alcoholatos alcalinos, como metilato sódico e isopropilato potásico, carboxilatos alcalinos, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con de 10 a 20 átomos de carbono y opcionalmente grupos OH laterales. Preferentemente se usan de 0,001 a 10 partes en peso de catalizador y/o combinación de catalizadores, relativas (es decir calculadas en base) a 100 partes en peso del componente B). Existe también la posibilidad de poder desarrollar las reacciones sin catálisis. En este caso se aprovecharía la actividad catalítica de los polioles iniciados con aminas.

40 Si al espumar se empleara un mayor exceso de poliisocianato, entrarían en consideración como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos NCO excedentes, entre otros: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo, sales de iones amonio o de metales alcalinos, especialmente carboxilatos amónicos o alcalinos, en solitario o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conlleva espumas de PIR ignífugas, que se utilizan preferentemente en la espuma rígida industrial, por ejemplo, en la construcción como placa aislante o elementos tipo sándwich.

45 Preferentemente se utiliza al menos un catalizador de poliuretano básico, preferentemente del grupo de las aminas terciarias.

Se prefiere particularmente el empleo de catalizadores de propulsión como éter de bis(2-dimetilaminoetilo), pentametildietilentriamina, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, o éter N,N,N-(trimetil-N-hidroxietil-bisaminoetílico).

50 Preferentemente se emplea además al menos un catalizador del grupo de los catalizadores de trimerización, preferentemente sales de iones amonio o de metales alcalinos, de manera especialmente preferente carboxilatos de amonio o de metal alcalino. Especialmente se usa acetato potásico como catalizador de trimerización único.

En un modo de operación particular de la invención se utiliza una mezcla de catalizadores consistente en éter de bis(2-dimetilaminoetilo) y acetato potásico.

5 Los catalizadores se usan apropiadamente en la proporción efectiva mínima. La proporción del componente G) en la cantidad total de los componentes B) a H) asciende preferentemente a del 0,001 al 15% en peso, particularmente del 0,01 al 10% en peso, en cada caso relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H).

Otra información de los materiales de partida mencionados y otros puede extraerse de la literatura técnica, por ejemplo, del Manual del Plástico, Vol. VII, Poliuretanos, Editorial Carl Hanser Múnich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª Edición 1966, 1983 y 1993.

10 Componente H

A la mezcla de reacción para la producción de las espumas rígidas de poliuretano pueden añadirse opcionalmente aún otros auxiliares y/o aditivos H). Cabe citar por ejemplo: sustancias de superficie activa, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, protectores de hidrólisis, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

15 Como sustancias de superficie activa entran en consideración, por ejemplo, compuestos, que sirvan para soportar la homogenización de los materiales de partida y sean opcionalmente también apropiados para regular la estructura de celda de los plásticos. Cabe citar por ejemplo los emulgentes, como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina oleica, dietanolamina esteárica, dietanolamina ricinoleica; sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales alcalinas o amónicas de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como polímeros mixtos de siloxanoxalquileo y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino y/o de ácido ricinoleico, aceite rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores de celda, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora del efecto emulgente, de la estructura de celda y/o estabilización de la espuma, son útiles además los acrilatos oligoméricos arriba descritos con radicales polioxialquileo y fluoralcano como grupos laterales. Las sustancias de superficie activa se aplican habitualmente en concentraciones del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,01 al 5% en peso, relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H).

30 Como materiales de relleno, particularmente materiales de relleno de refuerzo, han de entenderse los, materiales de relleno orgánicos e inorgánicos habituales, agentes de refuerzo, agentes de lastrado, agentes para la mejora del comportamiento de abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc, conocidos. Individualmente cabe citar ejemplarmente: materiales de relleno inorgánicos como minerales silíceos, por ejemplo, silicatos laminares como antigorita, serpentina, hornablenda, anfíboles, crisotilo y talco; óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro; sales metálicas, como tiza, espato pesado y pigmentos inorgánicos, como sulfuros de cadmio y zinc, así como vidrio, entre otros. Preferentemente se usan caolín (China Clay), silicato de aluminio y co-precipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales fibrosos naturales y sintéticos como wollastonita, fibras metálicas y particularmente de vidrio de diferentes longitudes, que pueden estar alisadas, si fuera necesario. Como materiales de relleno orgánicos entran en consideración, por ejemplo: carbón, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto, así como fibras de celulosa, poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano y poliéster a base de ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos y/o alifáticos y particularmente fibras de carbono.

45 Los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos pueden emplearse individualmente o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción más favorablemente en concentraciones del 0,5 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso, relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H), donde sin embargo el contenido en esterillas, fieltros y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores hasta el 80% en peso, relativo a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) a H).

Información adicional sobre los otros auxiliares y aditivos habituales antes citados puede extraerse de la literatura técnica, por ejemplo, de la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "Altos Polímeros" Vol. XVI, Poliuretanos, Partes 1 y 2, Editorial Interscience Publishers 1962 y/o 1964, o del Manual del Plástico, Poliuretanos, Vol. VII, Editorial Hanser, Múnich, Viena, 1ª y 2ª Edición, 1966 y 1983.

50 Otro objeto de la invención es una mezcla de polioles comprendiendo los componentes B) y C) anteriormente definidos, así como opcionalmente los componentes D), E), F), G) y H) anteriormente descritos.

El policomponente de la presente invención consiste además preferentemente en los siguientes componentes:

## ES 2 655 510 T3

- del 20 al 90% en peso del componente B),
- del 1 al 60% en peso del componente C),
- del 0 al 35% en peso del componente D), donde la razón de la proporción en peso del componente D) respecto de la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) y C) asciende a de 0 a 1,
- 5 del 0 al 30% en peso del componente E),
- opcionalmente del 1 al 35% en peso del componente F),
- del 0,001 al 15% en peso del componente G), y
- del 0,01 al 10% en peso del componente H),
- 10 en cada caso como se han definido anteriormente y en cada caso relativo al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso suman el 100% en peso.
- De manera especialmente preferente, el componente polioliol conforme a la invención consiste en del 30 al 80% en peso del componente B),
- del 2 al 45% en peso del otro componente C),
- 15 del 0 al 25% en peso del componente D), donde la razón de la proporción en peso del componente D) respecto de la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) y C) asciende a de 0 a 1,
- del 1 al 20% en peso del componente E),
- opcionalmente del 1 al 25% en peso del componente F),
- del 0,01 al 10% en peso del componente G), y
- del 0,01 al 5% en peso del componente H),
- 20 en cada caso como se ha definido anteriormente y en cada caso relativo al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso suman el 100% en peso.
- De manera especialmente preferente, la proporción del componente D) asciende al 0% en peso.
- 25 Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano conformes a la invención, se mezclan los poliisocianatos orgánicos A), los polioles de poliéter modificados por ácido graso B), los polieteroles C) usados conforme a la invención, opcionalmente los polieteroles D) y los demás componentes E) a H) en concentraciones tales, que la razón de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos A) respecto de la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes B), opcionalmente C), así como D) a H), ascienda a de 1 a 6:1, preferentemente de 1,05 a 2,5:1 y particularmente de 1,1 a 1,8:1.
- 30 Las espumas rígidas de poliuretano se elaboran más favorablemente según el procedimiento de disparo único (oneshot), por ejemplo, con la ayuda de la técnica de alta presión o de baja presión en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo, moldes metálicos. Es también habitual la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre trenes de bandas apropiados para la producción de paneles.
- 35 Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 15 a 90 °C, preferentemente de 20 a 60 °C y particularmente de 20 a 35 °C, y se introducen en el molde abierto u opcionalmente cerrado a alta presión o se aplica en una estación de trabajo continua sobre una banda, que recibe la masa de reacción. El mezclado puede, tal y como ya se ha desarrollado, realizarse mecánicamente por medio de un mezclador o de un tornillo de mezclado. La temperatura del molde asciende apropiadamente a de 20 a 110 °C, preferentemente de 30 a 70 °C y particularmente de 40 a 60 °C.
- 40 Las espumas rígidas de poliuretano elaboradas por el procedimiento conforme a la invención son preferentemente de celda cerrada con una estructura de celda cerrada de más del 85% en volumen según la DIN ISO 4590, preferentemente más del 90% en volumen, y tienen una densidad de 15 a 300 g/l, preferentemente de 20 a 100 g/l y particularmente de 25 a 60 g/l.

Las espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato elaboradas por el procedimiento conforme a la invención son útiles particularmente para la producción de elementos tipo sándwich con cubiertas rígidas o flexibles.

### Ejemplos

5 En lo sucesivo se citan algunos ejemplos para ilustrar la invención. Además, los ejemplos sólo son útiles para fines ilustrativos y no deberían limitar en ningún caso el alcance de las reivindicaciones.

Poliol de poliéter modificado por ácido graso 1

10 42,5 kg de glicerina, 0,2 kg de imidazol, 68,7 g de sacarosa, así como 54,0 kg de biodiésel se precargaron a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 234,5 kg de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 2 h se evacuó durante 60 minutos a vacío completo a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 382 g de producto.

El poliol de poliéter modificado por ácido graso 1 obtenido tuvo los siguientes valores característicos:

índice de OH: 419,0 mg KOH/g

viscosidad, DIN 53018 (25 °C): 3730 mPas

índice de acidez: menor que 0,001 mg KOH/g

15 contenido en agua: 0,007%

Poliol de poliéter 1

Un poliol de poliéter con un índice de hidroxilo de 535 mg KOH/g, basado en óxido de etileno y glicerina como iniciador.

Poliol de poliéter 2

20 Un poliol de poliéter de espuma rígida con un índice de hidroxilo de 490 mg KOH/g, basado en óxido de propileno y una mezcla de sucrosa y glicerina como iniciador.

Poliol de poliéter 3

Un poliol de poliéter de espuma rígida reticulante con un índice de hidroxilo de 805 mg KOH/g, basado en óxido de propileno y glicerina como iniciador.

25 Polioli de poliéter 4

Un polioli de poliéter con un índice de hidroxilo de 400 mg KOH/g, basado en óxido de propileno y glicerina como iniciador.

Mezcla de catalizadores 1

30 18,8% en peso de éter de bis(2-dimetilaminoetilo), 8,7% en peso de acetato potásico, 62,7% en peso de dipropilenglicol, 9,3% en peso de monoetilenglicol y 0,5% en peso de agua producen una mezcla de catalizadores estable.

### Ejemplo 1

35 A partir de 49,15 partes en peso del " polioli de poliéter modificado por ácido graso 1", 33,0 partes en peso del "polioli de poliéter 1", 15,0 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contenga silicón (Tegostab ® B 8496 de la empresa Goldschmidt) y 0,85 partes en peso de agua, se produjo mediante mezclado un componente polioli.

El componente polioli era inestable de fase a 20 °C. Este se mezcló con un MDI polimérico con un contenido en NCO del 31,5% en peso (Lupranat®M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), de la "mezcla de catalizadores 1" y agua a un índice de isocianato de 135. Las concentraciones de "mezcla de catalizadores 1" y

agua se seleccionaron de forma que el tiempo de secado ascendiera a  $45 \pm 1$  segundos y la espuma resultante tuviera una densidad de  $35 \pm 1$  kg/m<sup>3</sup>.

#### Ejemplo comparativo 1

5 A partir de 82,15 partes en peso del " polioliol de poliéter modificado por ácido graso 1", 15,0 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contenga silicona (Tegostab® B 8496 de la empresa Goldschmidt) y 0,85 partes en peso de agua, se produjo mediante mezclado un componente polioliol.

10 El componente polioliol era inestable de fase a 20 °C. Este se mezcló con un MDI polimérico con un contenido en NCO del 31,5% en peso (Lupranat®M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), de la "mezcla de catalizadores 1" y agua a un índice de isocianato de 131. Las concentraciones de "mezcla de catalizadores 1" y agua se seleccionaron de forma que el tiempo de secado ascendiera a  $45 \pm 1$  segundos y la espuma resultante tuviera una densidad de  $35 \pm 1$  kg/m<sup>3</sup>.

#### Ejemplo comparativo 2

15 A partir de 49,15 partes en peso del " polioliol de poliéter modificado por ácido graso 1", 12 partes en peso del "polioliol de poliéter 3", 21 partes del "polioliol de poliéter 4", 15,0 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contenga silicona (Tegostab® B 8496 de la empresa Goldschmidt) y 0,85 partes en peso de agua, se produjo mediante mezclado un componente polioliol.

20 El componente polioliol era inestable de fase a 20 °C. Este se mezcló con un MDI polimérico con un contenido en NCO del 31,5% en peso (Lupranat®M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), de la "mezcla de catalizadores 1" y agua a un índice de isocianato de 137. Las concentraciones de "mezcla de catalizadores 1" y agua se seleccionaron de forma que el tiempo de secado ascendiera a  $45 \pm 1$  segundos y la espuma resultante tuviera una densidad de  $35 \pm 1$  kg/m<sup>3</sup>.

#### Ejemplo comparativo 3

25 A partir de 42,55 partes en peso del "polioliol de poliéter 2", 6,6 partes en peso aceite de ricino, 33,0 partes en peso del "polioliol de poliéter 1", 15,0 partes en peso fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), 2,0 partes en peso estabilizador de espuma que contenga silicona (Tegostab® B 8496 de la empresa Goldschmidt) y 0,85 partes en peso de agua, se produjo mediante mezclado un componente polioliol. El componente polioliol era inestable de fase a 20 °C.

#### Ejemplo comparativo 4

30 A partir de 49,15 partes en peso del "polioliol de poliéter 2", 33,0 partes en peso del "polioliol de poliéter 1", 15,0 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contenga silicona (Tegostab® B 8496 de la empresa Goldschmidt) y 0,85 partes en peso de agua, se produjo mediante mezclado un componente polioliol. El componente polioliol era inestable de fase a 20 °C.

#### Medición de la fragilidad de la espuma

35 La medición de la fragilidad se realiza con el ensayo del perno. La medición se lleva a cabo 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 y 7,0 minutos tras el inicio del mezclado de 80 g de mezcla de reacción de los componentes A a H en un vaso de polipropileno con el volumen de 1,15 l.

Para la medición se introduce un perno de acero con una calota esférica de 10 mm de radio a una velocidad de ensayo de 100 mm/min a 10 mm de profundidad en el hongo de espuma producido. Cada medición se lleva a cabo en otra posición a la misma distancia del punto central de la superficie de la espuma.

40 Un rasgado de la superficie de la espuma en la correspondiente medición se registra cuando proceda. Tras 7 minutos se determina además sensorialmente la fragilidad de la espuma presionando la superficie de la espuma con el pulgar.

45 Medición del curado inicial de la espuma: La medición del curado de la espuma se realiza asimismo con el ensayo del perno. La medición se lleva a cabo 2,5 y 3,0 minutos tras el inicio del mezclado de 80 g de mezcla de reacción de los componentes A a H en un vaso de polipropileno con el volumen de 1,15 l.

Para la medición se introduce un perno de acero con una calota esférica de 10 mm de radio a una velocidad de ensayo de 100 mm/min a 10 mm de profundidad en el hongo de espuma producido. Cada medición se lleva a cabo

## ES 2 655 510 T3

en otra posición a la misma distancia del punto central de la superficie de la espuma. Al introducir el punzón de inspección en la espuma se determina en N la fuerza máxima que actúa sobre el punzón de inspección. Se indica la suma de los valores de curado tras 2,5 y 3,0 minutos.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
polieterol modificado por ácido graso 1	49,15	82,15	49,15		
poliol de poliéter 1	33			33	33
poliol de poliéter 2				42,55	49,15
poliol de poliéter 3			12		
poliol de poliéter 4			21		
aceite de ricino				6,6	
fosfato de tris-2-cloroisopropilo	15	15	15	15	15
Tegostab B 8496	2	2	2	2	2
agua	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
Componente A	claro	claro	claro	turbio	turbio
Estabilidad de fase	Sí	Sí	Sí	No	no
mezcla de catalizadores 1	3,3	6	6,5		
tiempo de inicio [s]	10	6	6		
Densidad bruta de la espuma	34,5	35,5	35,4		
suma endurecimiento 2,5	135,7	136,4	130,5		
Desgarro de la superficie de la espuma [min]	-	6,0 y 7,0	6,0 y 7,0		
Fragilidad subjetiva de la espuma	baja	Alta	alta		

5

La proporción de mezcla de catalizadores 1 necesaria para el ajuste del tiempo de secado está en el ejemplo 1 claramente reducida respecto al ejemplo comparativo 1 y al ejemplo comparativo 2. Sin embargo, el ejemplo 1 muestra frente al ejemplo comparativo 1 y al ejemplo comparativo 2 sorprendentemente un comportamiento de curado comparativamente bueno. Para un procesamiento continuo y discontinuo rápido del sistema de poliuretano para dar piezas moldeadas, como por ejemplo elementos tipo sándwich es particularmente decisivo un buen curado inicial en los primeros tres minutos.

10

## ES 2 655 510 T3

La reducida cantidad de catalizador en el ejemplo 1 es además favorable para un procesamiento seguro mediante el menor potencial de riesgo.

5 Sorprendentemente, el tiempo de arranque del ejemplo 1 es, a pesar de los idénticos tiempos de secado, claramente menor que en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2. El mayor tiempo de arranque es favorable en el procesamiento y posibilita un mejor mezclado de los componentes de reacción, lo que repercute positivamente en la calidad de la espuma.

10 Sorprendentemente, la fragilidad de la espuma del ejemplo 1 es, además, en comparación directa con el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2, claramente baja. La menor fragilidad puede detectarse sensorialmente presionando ligeramente la superficie de la espuma con los dedos y se puede comprobar además por medición mediante el rasgado temprano de la superficie de la espuma en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2 tras 6,0 y 7,0 minutos.

15 El componente polioli del ejemplo comparativo 3 posee una idéntica proporción de ácidos grasos comparada con el componente polioli del ejemplo 1. El componente polioli del ejemplo comparativo 3 es turbio poco después de la mezcla de los componentes individuales y varios días tras la preparación puede observarse asimismo una separación de fases. Con ello no es posible un procesamiento a gran escala reproducible y preciso.

El componente polioli del ejemplo comparativo 4 no posee ninguna proporción de ácido graso y es turbio poco después de la mezcla de los componentes individuales. Varios días tras la preparación puede observarse asimismo una separación de fases. Con ello no es posible un procesamiento a gran escala reproducible y preciso.



**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato comprendiendo la transformación de
- A) al menos un poliisocianato,
  - 5 B) al menos un poliol de poliéter modificado por ácido graso,
  - C) al menos un poliol de poliéter elaborado mediante reacción de al menos un poliol como iniciador con óxido de alquileno,
  - 10 D) opcionalmente uno o varios polioles, que se diferencian de aquellos de los componentes B) y C), donde la razón de la proporción en peso del componente D) respecto a la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) y C) asciende a de 0 a 1,
  - E) opcionalmente uno o varios agentes ignífugos,
  - F) uno o varios propelentes,
  - G) uno o varios catalizadores, y
  - H) opcionalmente otros auxiliares y/o aditivos,
- 15 donde
- el al menos un poliol de poliéter modificado por ácido graso B) presenta una funcionalidad de 2,5 a 8 y contiene al menos un producto de reacción de
- B1) del 15 al 63% en peso de uno o varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,
  - B2) del 2 al 30% en peso de uno o varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácido graso,
  - 20 B3) del 35 al 83% en peso de uno o varios óxidos de alquileno con de 2 a 4 átomos de carbono,
- en cada caso relativo a la proporción en peso de los componentes B1) a B3), que suma el 100% en peso, y el al menos un poliol del componente C) se selecciona entre compuestos con una funcionalidad de OH de 2 ó 3 y la proporción en peso de óxido de etileno en el peso total de óxido de alquileno en el componente C) es de al menos un 90% en peso.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde como iniciador en el componente C) no se emplea ninguna amina aromática.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde en el componente C) se usa solamente óxido de etileno como óxido de alquileno.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el al menos un iniciador del componente C) se selecciona entre etilenglicol y glicerina.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, donde no se emplea ningún componente D).
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, donde los polioles o poliaminas del componente B1) se seleccionan del grupo consistente en azúcares, pentaeritrita, sorbita, trimetilolpropano, glicerina, toluidiamina, etilendiamina, etilenglicol, propilenglicol y agua.
- 35 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, donde el componente B1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, donde el componente B2) contiene ácido oleico o un derivado del ácido oleico.

## ES 2 655 510 T3

9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, donde el óxido de alquileo del componente B3) es óxido de propileno.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, donde el componente B) presenta un índice de OH de 200 a 700 mg KOH/g.
- 5 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, donde para la producción del componente B) se utiliza un catalizador de alcoxilación amínico.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, donde el componente E) es fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP).
- 10 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, donde el componente G) es una mezcla de acetato potásico y éter de bis(2-dimetilaminoetilo).
14. Mezcla de polioles que contiene los componentes B), C) así como opcionalmente D), E), F) G) y H) en cada caso tal y como se definen en las Reivindicaciones 1 a 13.
15. Mezcla de polioles según la reivindicación 14 que contiene
- del 20 al 90% en peso de los polioles de poliéter modificados por ácido graso B),
- 15 del 1 al 60% en peso de los polioles de poliéter C),
- del 0 al 35% en peso de los polioles D), donde la razón de la proporción en peso del componente D) respecto de la suma de las concentraciones en peso de los componentes B) y C) asciende a de 0 a 1,
- del 1 al 30% en peso de agentes ignífugos E),
- del 0,001 al 15% en peso de los catalizadores G),
- 20 del 0,01 al 10% en peso de los auxiliares y/o aditivos H),
- opcionalmente del 1 al 35% en peso de propelentes F),
- en cada caso relativo al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso suman el 100% en peso.