

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 402**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/40</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/02</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/40</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08G 101/00</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/14</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2013 PCT/EP2013/055675**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13139781**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2013 E 13710414 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2828309**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano y espumas duras de poliisocianurato**

30 Prioridad:

**23.03.2012 EP 12160963**

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

**18.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAMPF, GUNNAR**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 704 402 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

Procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano y espumas duras de poliisocianurato

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato mediante el uso de determinados polieteresterpolioles a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos. La presente invención se refiere además a las espumas duras así obtenibles así como su uso para la fabricación de elementos de sandwich con capas de cobertura rígidas o flexibles. Además, la presente invención se orienta a los componentes de polioli fundamentales.

10 La fabricación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de di- o poliisocianatos orgánicos o modificados de modo orgánico con compuestos de alto peso molecular con por lo menos dos átomos reactivos de hidrógeno, en particular con polieterpolioles de la polimerización de óxido de alquileo o poliesterpolioles de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de entrecruzamiento, agentes propelentes y otras sustancias auxiliares y aditivos, es conocida y es descrita en numerosas publicaciones de patente y literatura.

15 En el marco de la presente divulgación se usan los conceptos "poliesterpoliol", "poliesterol", "poliesteralcohol" y la abreviatura "PESOL" como sinónimos.

20 En el uso de poliesterpolioles es corriente usar policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodiolos y/o -trioles o eterdioles. Sin embargo, también es posible procesar residuos de poliéster y aquí en particular residuos de polietilentereftalato (PET) o polibutilentereftalato (PBT). Para ello se conoce y describe una gran serie de procedimientos. La base de algunos procedimientos es la transformación del poliéster en un diéster del ácido tereftálico, por ejemplo en dimetiltereftalato. En los documentos DE-A 100 37 14 y US-A 5,051,528 se describen tales transesterificaciones usando metanol y catalizadores de transesterificación.

Además, se conoce que los ésteres a base de ácido tereftálico son superiores a los ésteres a base de ácido ftálico, respecto al comportamiento en el fuego, como se describe por ejemplo en WO 2010/043624.

25 Con el uso de los poliesterpolioles, que se basan en ácidos carboxílicos aromáticos o sus derivados (como ácido tereftálico o anhídrido ftálico), para la fabricación de espumas duras de poliuretano (PU) frecuentemente se percibe de manera negativa la elevada viscosidad de los poliesterpolioles, puesto que con ellos se eleva la viscosidad de la mezcla con los poliésteres y mediante ello se dificulta claramente la mezcla con el isocianato.

30 A partir del documento EP-A 1 058 701 se conocen poliesterpolioles aromáticos con baja viscosidad, que son obtenidos mediante transesterificación de una mezcla de derivados de ácido ftálico, dioles, polioles y materiales hidrófobos a base de grasa.

Además, en determinados sistemas para la fabricación de espumas duras de PU, por ejemplo mediante el uso de glicerina como componente alcohólico de elevada funcionalidad de poliéster, se presentan problemas con una insuficiente exactitud dimensional, es decir el producto de espuma se deforma después de ser retirado del molde o después del estiramiento por presión, en procesamiento de acuerdo con el procedimiento de banda doble.

35 Tampoco está solucionado hasta ahora de manera satisfactoria para todos los sistemas, el problema del comportamiento de espumas duras de PU en caso de fuego. Por ejemplo, en el uso de trimetilolpropano (TMP) como componente alcohólico de elevada funcionalidad de poliéster, en caso de fuego puede formarse un compuesto tóxico.

40 Un problema general en la fabricación de espumas duras es la formación de defectos superficiales, preferiblemente en la interfaz con capas metálicas de cobertura. Estos defectos superficiales de la espuma generan la formación de una superficie metálica irregular en elementos de sandwich y conducen con ello frecuentemente a una objeción óptica del producto. Un mejoramiento de la superficie de la espuma reduce la frecuencia de ocurrencia de tales defectos superficiales y conduce con ello a un mejoramiento óptico de la superficie de elementos de sandwich.

45 Las espumas duras de poliuretano muestran frecuentemente una elevada fragilidad, lo cual se muestra en el corte de la espuma bien sea por una fuerte producción de polvo o elevada sensibilidad de la espuma, o en el caso del aserrado de la espuma, sobre todo en el aserrado de elementos compuestos con capas metálicas de cobertura y un núcleo de una espuma de poliisocianurato, puede conducir a la formación de grietas en la espuma.

Además, en general es deseable preparar sistemas con una reactividad propia tan alta como sea posible, para minimizar el uso de catalizadores.

50 Todos estos problemas pueden ser evitados, usando los polieteroles especiales como componentes de poliéster alcohólicos de alta funcionalidad, para la fabricación del poliesterpoliol.

Como una regla, estos polieteroles son fabricados mediante alcoxilación catalizada por un iniciador con grupo funcional OH.

Como catalizadores de alcoxilación se usan de manera estándar compuestos básicos, en particular KOH. También en algunos casos se usan catalizadores de cianuros dimetálicos (DMC) o carbenos.

5 Con los catalizadores de KOH usados frecuentemente para la alcoxilación de compuestos con grupos funcionales OH, tiene que ocurrir sin embargo aún una etapa de procesamiento después de la reacción, para separar el catalizador del producto. Normalmente este procesamiento ocurre mediante neutralización y subsiguiente filtración. Al respecto, sin embargo usualmente permanecen ciertas cantidades de producto en el catalizador que va a ser separado, por lo cual se reduce el rendimiento de producto.

10 Sería deseable si pudiera renunciarse al procesamiento de los polieteroles (entre otros debido a las pérdidas de polioliol y la inversión necesaria en esta parte de la planta). En la catálisis con KOH aplicada de manera rutinaria, permanecería sin embargo el catalizador básico en el polieterol y bloquearía la subsiguiente esterificación catalizada por ácido, para la preparación de poliesteroles.

15 Con ello, fue objetivo de la invención suministrar espumas duras de PU con las ventajas técnicas descritas anteriormente, en lo cual los materiales de entrada usados para ello, sobre todo los poliésteres aplicados para ello a base de polieteroles especiales, debían ser preparados con coste tan bajo como fuera posible (por consiguiente entre otros con tan pocas etapas de procesamiento y purificación como fuera posible).

El objetivo fue logrado mediante un procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato, que comprende la reacción de

20 A) por lo menos un poliisocianato,

B) por lo menos un polieteresterpolioliol, obtenible mediante esterificación de

b1) 10 a 70 % molar de una composición de ácidos dicarboxílicos, que contiene

b11) 50 a 100 % molar, referido a la composición de ácidos dicarboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de ellos,

25 b12) 0 a 50 % molar, referido a la composición b1) de ácidos dicarboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de ellos,

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

b3) 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C

o alcoxilatos de ellos,

30 b4) 2 a 50 % molar de un polieterpolioliol con una funcionalidad mayor o igual a 2, preparado mediante alcoxilación de un polioliol con una funcionalidad de mayor o igual a 2 en presencia de una amina como catalizador, referido en cada caso a la cantidad total de los componentes b1) a b4), en la que los componentes b1) a b4) totalizan 100 % molar,

C) dado el caso otros poliesterpolioliol, que se diferencian del componente B),

D) por lo menos un polieterpolioliol, y

35 E) dado el caso agentes ignífugos,

F) uno o varios agentes propelentes,

G) catalizadores, y

H) dado el caso otras sustancias auxiliares o aditivos,

40 en los que la relación en masa de la suma de componente B) y dado el caso C) a componente D) es por lo menos 7.

De modo sorprendente, los polieterpolioliol b4) preparados en presencia de una amina como catalizador, pueden ser usados sin etapa de procesamiento y sin otras desventajas, en la siguiente esterificación con catálisis ácida, aunque el catalizador de amina, básico, de alcoxilación permanece en el polieterpolioliol b4).

Además, es objetivo de la presente invención un componente de polioli que contiene los componentes B) a H) previamente mencionados, en el que la relación molar de la suma de los componentes B) y dado el caso C) al D) es por lo menos 7.

5 Otro objetivo de la presente invención son espumas duras de poliuretano y espumas duras de poliisocianurato, obtenibles de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, así como su uso para la fabricación de elementos de sándwich, con capas de cobertura rígidas o flexibles.

10 La invención es explicada en más detalle a continuación. Las combinaciones de formas preferidas de realización no abandonan el marco de la presente invención. Esto es válido en particular en referencia a las formas de realización caracterizadas como preferidas de los componentes A) a H) individuales de la presente invención. Las formas de realización citadas a continuación en el marco de los componentes B) a H) se refieren tanto al procedimiento de acuerdo con la invención y las espumas duras así obtenibles, como también a los componentes de polioli de acuerdo con la invención.

#### Componente B

15 En el marco de la presente divulgación, los conceptos de "poliesterpolioli" y "poliesterol" tienen el mismo significado, así mismo los conceptos "polieterpolioli" y "polieterol".

20 Preferiblemente el componente b1) contiene por lo menos un compuesto que es elegido de entre el grupo consistente en ácido tereftálico, dimetiltereftalato (DMT), polietilentereftalato (PET), ácido ftálico, anhídrido ftálico (PSA) y ácido isoftálico. De modo particular preferiblemente el componente b1) contiene por lo menos un compuesto del grupo consistente en ácido tereftálico, dimetiltereftalato (DMT), polietilentereftalato (PET) y anhídrido ftálico (PSA). De modo muy particular preferiblemente el componente b1) contiene anhídrido ftálico, dimetiltereftalato (DMT), ácido tereftálico o mezclas de ellos. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados del componente b1) son elegidos de modo particular preferiblemente de entre los ácidos dicarboxílicos o derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos mencionados anteriormente y en especial de ácido tereftálico y/o dimetiltereftalato (DMT). El ácido tereftálico y/o DMT en componente b1) conduce a poliésteres B) con propiedades de protección contra el fuego particularmente buenas. Al respecto, el ácido tereftálico es preferido de modo muy particular, puesto que contrario al DMT, puede evitarse la aparición de productos interferentes de escisión.

30 En general, los ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados (componente b12) están presentes en hasta 0 a 30 % molar, preferiblemente 0 a 10 % molar en la composición b1) de ácido dicarboxílico. De modo particular preferiblemente la composición b1) de ácido dicarboxílico no contiene ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de los mismos y consiste con ello en hasta 100 % molar de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados, en los que se prefieren los mencionados anteriormente.

Preferiblemente el componente b2) es usado en cantidades de 3 a 20 % molar, de modo particular preferiblemente 5 a 18 % molar.

35 Preferiblemente el componente b3) es usado en cantidades de 20 a 60 % molar, preferiblemente de 25 a 55 % molar, de modo particular preferiblemente de 30 a 45 % molar.

Preferiblemente, el componente b4) es usado en cantidades de 2 a 40 % molar, preferiblemente 8 a 35 % molar, de modo particular preferiblemente 15 a 25 % molar.

40 En una forma de realización de la invención, el ácido graso o derivado de ácido graso b2) consiste en un ácido graso o mezcla de ácidos grasos, uno o varios ésteres de glicerina con ácidos grasos, o mezclas de ácidos grasos y/o uno o varios monoésteres de ácidos grasos, como por ejemplo biodiesel o metilésteres de ácidos grasos, de modo particular preferiblemente el componente b2) consiste en un ácido graso o mezcla de ácidos grasos y/o uno o varios monoésteres de ácidos grasos, específicamente el componente b2) consiste en un ácido graso o mezcla de ácidos grasos y/o biodiesel y en especial el componente b2) consiste en un ácido graso o mezcla de ácidos grasos.

45 En una forma preferida de realización de la invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b2) es elegido de entre el grupo consistente en aceite de ricino, ácidos grasos polihidroxilados, ácido ricinoleico, ácido esteárico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de semillas de trigo, aceite de colza, aceite de semillas de girasol, aceite de maní, aceite de núcleo de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosas silvestres, aceite de cardo, sebo animal, como por ejemplo sebo de bovino, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo, biodiesel, metilésteres de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmítoleico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácidos  $\alpha$ - y  $\gamma$ -linolénico, ácido

estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico así como ácidos grasos mixtos.

5 En una forma de realización preferida de modo particular de la presente invención, el ácido graso o derivado de ácido graso b2) es ácido oleico, biodiesel, aceite de soja, aceite de colza o sebo, de modo particular preferiblemente ácido oleico, biodiesel, aceite de soja, aceite de colza o sebo bovino, específicamente ácido oleico o biodiesel y en especial ácido oleico. El ácido graso o derivado de ácido graso mejora, entre otros, la solubilidad del propeleante en la fabricación de espumas duras de poliuretano.

10 De modo muy particular preferiblemente el componente b2) no comprende ningún triglicérido, en particular ningún aceite o grasa. La glicerina liberada durante la esterificación o transesterificación del triglicérido, deteriora como se citó anteriormente la exactitud dimensional de la espuma dura. Los ácidos grasos y derivados de ácidos grasos preferidos son en el marco del componente b2) al respecto, los ácidos grasos en sí mismos así como alquilmonoésteres de ácidos grasos o alquilmonoésteres de mezclas de ácidos grasos, en particular los ácidos grasos en sí mismos y/o biodiesel.

15 Preferiblemente el diol b3) alifático o cicloalifático es elegido de entre el grupo consistente en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y 3-metil-1,5-pentanodiol y alcoxilatos de ellos. De modo particular preferiblemente el diol b3) alifático es monoetilenglicol o dietilenglicol, en particular dietilenglicol.

20 En una forma preferida de realización de la presente invención, el catalizador de amina para la preparación del componente b4) es elegido de entre el grupo que contiene dimetilolanolamina (DMEA), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de ellos, de modo particular preferiblemente imidazol.

Preferiblemente se usa un polieterpoliol b4) tal, con una funcionalidad mayor a 2, el cual fue preparado mediante alcoxilación de un polioliol con una funcionalidad mayor o igual a 3.

25 Preferiblemente el polieterpoliol b4) exhibe una funcionalidad mayor a 2. Preferiblemente exhibe una funcionalidad mayor o igual a 2,7, en particular mayor o igual a 2,9. En general exhibe una funcionalidad menor o igual a 6, preferiblemente menor o igual a 5, de modo particular preferiblemente menor o igual a 4.

En una forma de realización de la presente invención, el polieterpoliol b4) es obtenible por reacción de un polioliol con una funcionalidad mayor a 2 con óxido de etileno y/ u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. De modo particular preferiblemente el polieterpoliol b4) es obtenible mediante alcoxilación con óxido de etileno, lo cual conduce a espumas duras de poliuretano con propiedades mejoradas de protección contra el fuego.

30 Preferiblemente el polieterpoliol b4) es obtenible mediante alcoxilación, preferiblemente etoxilación de un polioliol, elegido de entre el grupo consistente en sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas, de modo particular preferiblemente de un polioliol, elegido de entre el grupo consistente en trimetilolpropano y glicerina.

35 En una forma especial de realización de la invención, el polieterpoliol b4) consiste en el producto de reacción de glicerina con óxido de etileno y/ o óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. Mediante ello surge como resultado una estabilidad al almacenamiento del componente B particularmente elevada.

En otra forma especial de realización de la invención, el polieterpoliol b4) consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. Mediante ello surge como resultado así mismo una estabilidad al almacenamiento del componente B) particularmente mejorada.

40 Preferiblemente el polieterpoliol b4) exhibe un número de OH en el intervalo de 150 a 1250 mg de KOH/g, preferiblemente 300 a 950 mg de KOH/g, de modo particular preferiblemente 500 a 800 mg de KOH/g. En este intervalo se alcanzan propiedades mecánicas así como propiedades de protección contra el fuego particularmente convenientes.

45 En una forma de realización de la invención preferida de modo particular, el polieterpoliol b4) consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en el que el número de OH del polieterpoliol b4) está en el intervalo de 500 a 800 mg de KOH/g, preferiblemente 500 a 650 mg de KOH/g, y encuentra aplicación el imidazol como catalizador de alcoxilación.

50 En una forma de realización preferida en particular de la invención, el polieterpoliol b4) consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferiblemente glicerina, con óxido de etileno, en el que el número de OH del polieterpoliol b4) está en el intervalo de 500 a 800 mg de KOH/g, preferiblemente 500 a 650 mg de KOH/g, encuentran aplicación en el imidazol como catalizador de alcoxilación, y el diol b3) alifático o cicloalifático es dietilenglicol, y el ácido graso o derivado de ácido graso b2) es ácido oleico.

Preferiblemente por kg de polieteresterpoliol B) se usa por lo menos 200 mmol, de modo particular preferiblemente por lo menos 400 mmol, en particular preferiblemente por lo menos 600 mmol, en especial preferiblemente por lo menos 800 mmol, de modo especial por lo menos 1000 mmol del componente b4).

5 Preferiblemente, el polieteresterpoliol B) exhibe un promedio ponderado de funcionalidad mayor o igual a 2, preferiblemente mayor a 2, de modo particular preferiblemente mayor a 2,2 y en particular mayor a 2,3, lo cual conduce a una elevada densidad de entrecruzamiento del poliuretano preparado con él y con ello a mejores propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano.

10 Para la preparación de los polieteresterpolioles puede realizarse policondensación de los ácidos policarboxílicos y/o derivados alifáticos y aromáticos y alcoholes polivalentes sin uso de catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de modo conveniente en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno en el producto fundido a temperaturas de 150 a 280°C, preferiblemente 180 a 260°C dado el caso bajo presión reducida, hasta el número de ácido deseado, que es ventajosamente inferior a 10, preferiblemente inferior a 2. De acuerdo con una forma preferida de realización, la mezcla de esterificación es sometida a policondensación a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta un número de ácido de 80 a 20, preferiblemente 40 a 20, bajo presión normal y a continuación bajo una presión inferior a 500 mbar, preferiblemente 40 a 400 mbar. Como catalizadores de esterificación entran en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño, en forma de metales, óxidos metálicos y sales metálicas. Sin embargo, la policondensación puede ser ejecutada también en fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, hasta la destilación azeotrópica del agua de condensación.

20

Para la preparación de los polieteresterpolioles se realiza la policondensación de ácidos policarboxílicos y/o derivados orgánicos y alcoholes polivalentes, ventajosamente en la relación molar de 1:1 a 2,2, preferiblemente 1:1,05 a 2,1 y de modo particular preferiblemente 1:1,1 a 2,0.

25 Los polieteresterpolioles obtenidos exhiben en general un promedio aritmético de peso molecular de 300 a 3000, preferiblemente 400 a 1000 y en particular 450 a 800.

En general la fracción de los polieteresterpolioles B) de acuerdo con la invención es por lo menos 10 % en peso, preferiblemente por lo menos 20 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 40 % en peso y en especial por lo menos 50 % en peso referida a la suma de los componentes B) a H).

30 Para la fabricación de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención encuentran aplicación, aparte de los poliesterpolioles especiales descritos anteriormente (polieteresterpolioles B), los componentes de constitución de por sí conocidos, que son citados a continuación en detalle.

#### Componente A

35 En el marco de la presente invención se entiende por poliisocianato, un compuesto orgánico que contiene por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir la funcionalidad es de por lo menos 2. En tanto los poliisocianatos o una mezcla de varios poliisocianatos usados no exhiba una funcionalidad uniforme, entonces el promedio aritmético ponderado de la funcionalidad del componente A) usado es por lo menos 2.

40 Como poliisocianatos A) entran en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferiblemente los aromáticos polivalentes de por sí conocidos. Tales isocianatos polifuncionales son de por sí conocidos o pueden ser preparados de acuerdo con métodos de por sí conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden ser usados en particular también como mezclas, de modo que en este caso el componente A) contiene diferentes isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que entran en consideración como poliisocianatos exhiben dos (denominados a continuación diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

45 En detalle, se mencionan en particular: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo, como 1,12-dodecandiisocianato, 2-etiltetrametilen-1,4,-diisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, y preferiblemente hexametilen-1,6-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos como ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-díciclohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferiblemente poliisocianatos aromáticos, como 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y

50

toluendiisocianatos.

En particular son adecuados 2,2', 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4-y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o p-fenilendiisocianato (PPDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 2-etilbutilen-1,4-diisocianato, pentametilen-1,5-diisocianato, butilen-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexandiisocianato, 1-metil-2,4- y/o 2,6-ciclohexandiisocianato y 4,4', 2,4'- y/o 2,2'-díciclohexilmetanodiisocianato.

Frecuentemente se usan también poliisocianatos modificados, es decir productos que son obtenidos mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos y que exhiben por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. En particular se mencionan poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

De modo particular se prefieren como poliisocianatos los componentes A) de las siguientes formas de realización:

i) isocianatos polifuncionales a base de toluendiisocianato (TDI), en particular 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;

ii) isocianatos polifuncionales a base de difenilmetanodiisocianato (MDI), en particular 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, que es denominado también como polifenilpolimetilenisocianato, o mezclas de dos o tres de los difenilmetandiisocianatos mencionados anteriormente, o MDI crudo, el cual surge en la fabricación de MDI, o mezclas de por lo menos un oligómero de MDI y por lo menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular mencionados anteriormente;

iii) mezclas de por lo menos un isocianato aromático de acuerdo con la forma i) de realización y por lo menos un isocianato aromático de acuerdo con la forma ii) de realización.

Como poliisocianato preferido de modo muy particular preferiblemente está el difenilmetandiisocianato polimérico. El difenilmetandiisocianato polimérico (en lo sucesivo mencionado como MDI polimérico) es una mezcla de MDI dinuclear y productos oligoméricos de condensación y con ello derivados de difenilmetanodiisocianato (MDI). Los poliisocianatos pueden estar constituidos preferiblemente también de mezclas de diisocianatos monoméricos aromáticos y MDI polimérico.

El MDI monomérico contiene, aparte de MDI dinuclear, uno o varios productos de condensación polinucleares de MDI con una funcionalidad mayor a 2, en particular 3 o 4 o 5. El MDI polimérico es conocido y es denominado frecuentemente como polifenilpolimetilenisocianato o también como MDI oligomérico. El MDI polimérico está constituido usualmente también de una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Usualmente se usa el MDI polimérico en mezcla con MDI monomérico.

La funcionalidad (promedio) de un poliisocianatos, que contiene MDI polimérico, puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, en particular de 2,3 a 4, en particular de 2,4 a 3,5. Una mezcla tal de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es en particular el MDI crudo, que es obtenido como producto intermedio en la fabricación de MDI.

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

Preferiblemente la funcionalidad del componente A) es por lo menos dos, en particular por lo menos 2,2 y de modo particular preferiblemente por lo menos 2,4. La funcionalidad del componente A) es preferiblemente de 2,2 a 4 y de modo particular preferiblemente de 2,4 a 3.

Preferiblemente el contenido de grupos isocianato del componente A) es de 5 a 10 mmol/g, en particular de 6 a 9 mmol/g, de modo particular preferiblemente de 7 a 8,5 mmol/g. El experto conoce que el contenido de grupos isocianato en mmol/g y el denominado peso equivalente en g/equivalente están en una relación recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g surge como resultado el contenido en % en peso de acuerdo con ASTM D-5155-96 A.

En una forma de realización preferida de modo particular, el componente A) consiste en por lo menos un isocianato polifuncional elegido de entre difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato y difenilmetandiisocianato oligomérico. En el marco de esta forma preferida de realización, el componente (a1) contiene de modo particular preferiblemente difenilmetanodiisocianato oligomérico y exhibe una funcionalidad de por lo menos 2,4.

La viscosidad del componente A) usado puede variar en un amplio intervalo. Preferiblemente el componente A) exhibe una viscosidad de 100 a 3000 mPa\*s, de modo particular preferiblemente de 200 a 2500 mPa\*s.

#### Componente C

5 Los poliesterpolioles C) adecuados, que se diferencian de los polieteresterpolioles B), pueden ser preparados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente aromáticos, o mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono.

10 Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración en particular: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Así mismo, pueden usarse derivados de estos ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo dimetiltereftalato. Al respecto, los ácidos dicarboxílicos pueden ser usados tanto individualmente como también en mezcla. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan preferiblemente 15 ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en mezcla o solos. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se usan preferiblemente mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácidos succínico, glutárico y adípico en relaciones de peso de por ejemplo 20 a 35:35 a 50:20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Son ejemplos de alcoholes di y polivalentes, en particular dioles: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Preferiblemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o 20 mezclas de por lo menos dos de los dioles mencionados, en particular mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además pueden usarse poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo  $\delta$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido  $\omega$ -hidroxicaprónico.

25 Para la preparación de los otros poliesterpolioles C) entran en consideración también materiales de partida biobasados y/o sus derivados, como por ejemplo aceite de ricino, ácidos grasos polihidroxilados, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de semillas de trigo, aceite de colza, aceite de semillas de girasol, aceite de maní, aceite de núcleo de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, 30 aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosas silvestres, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo, ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácidos  $\alpha$ - y  $\gamma$ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

35 En general la relación en masa de los polieteresterpolioles B) a los poliesterpolioles C) es de por lo menos 0,1, preferiblemente por lo menos 0,25, de modo particular preferiblemente por lo menos 0,5 y en particular por lo menos 0,8. Preferiblemente, la fracción de los polieteresterpolioles B) a la cantidad total de los poliesterpolioles B) y C) es de por lo menos 25 % en peso, preferiblemente por lo menos 50 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 75 % en peso, en particular 100 % en peso. De modo particular preferiblemente no reaccionan otros poliesterpolioles C).

#### Componente D

45 De acuerdo con la invención, como componente D) se usan por lo menos un polieterpoliol D). Los polieteroles D) pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono con hidróxido alcalinos, como hidróxido de sodio o de potasio, alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, metilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores de alcoxilación de aminas, como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y/o derivados de imidazol, usando por lo menos una molécula de iniciador que contiene 2 a 8, preferiblemente 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos Lewis, como pentacloruro de antimonio, fluoruro-eterato de boro o tierras de blanqueo.

50 Son óxidos de alquileo adecuados por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxidos de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden ser usados individualmente, de manera alterna sucesiva o como mezclas. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, de modo particular se prefiere óxido de etileno.

55 Como moléculas de iniciador entran en consideración por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, dado el caso

5 sustituidas con alquilo una vez en N, dos veces en N,N y N,N' con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, como dado el caso etilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano sustituidas una vez y dos veces con alquilo. De modo particular se prefieren las mencionadas aminas diprimarias, por ejemplo etilendiamina.

Como moléculas iniciadoras entran en consideración además: 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.

10 Preferiblemente se usan alcoholes di o polivalentes, como etanodiol, 1,2 y 1,3 propanodiol, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol y sacarosa.

Los polieterpolioles D), preferiblemente polioxipropileno y polioxietileno, de modo particular preferiblemente polioxietileno, poseen una funcionalidad de preferiblemente 2 a 6, de modo particular preferiblemente 2 a 4, en particular 2 a 3 y en especial 2 y promedio aritmético de peso molecular de 150 a 3000 g/mol, preferiblemente 200 a 2000 g/mol y en particular 250 a 1000 g/mol.

15 En una forma preferida de realización de la invención, como polieterpoliol D) se usa un diol alcoxilado, preferiblemente un diol etoxilado, por ejemplo etilenglicol etoxilado, al respecto preferiblemente es polietilenglicol.

En una forma especial de realización de la invención el componente D) de polieterol consiste exclusivamente en polietilenglicol, preferiblemente con un promedio aritmético de peso molecular de 250 a 1000 g/mol.

20 En general la fracción de los polieterpolioles D) es de 0 a 11 % en peso, preferiblemente 2 a 9 % en peso, de modo particular preferiblemente 4 a 8 % en peso, referida a la suma de los componentes B) a H).

De acuerdo con la invención, la relación en masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es mayor a 7, preferiblemente mayor a 7,5, de modo particular preferiblemente mayor a 8, en particular preferiblemente mayor a 10 y en especial preferiblemente mayor a 12.

25 Además la relación en masa de acuerdo con la invención de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es inferior a 80, preferiblemente inferior a 40, de modo particular preferiblemente inferior a 30, en particular preferiblemente inferior a 20, en especial preferiblemente inferior a 16 y especialmente inferior a 13.

#### Componente E

30 Como agentes E) ignífugos pueden usarse en general los agentes ignífugos conocidos a partir del estado de la técnica. Son agentes ignífugos adecuados por ejemplo ésteres bromados, éteres bromados (Ixol) o alcoholes bromados como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y PHT-4-diol, así como fosfatos clorados como tris-(2-cloroetil)fosfato, tris-(2-cloropropil)fosfato (TCPP), tris(1,3-dicloropropil)fosfato, tricresilfosfato, tris-(2,3-dibromopropil)fosfato, tetrakis-(2-cloroetil)-etilendifosfato, dimetilmetanfosfonato, dietiléster de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugas halogenadas corrientes. Como otros fosfatos o fosfonatos pueden usarse dietiletanofosfonato (DEEP), trietilfosfato (TEP), dimetilpropilfosfonato (DMPP), difenilcresilfosfato (DPK) como agente ignífugo líquido.

40 Aparte de los agentes ignífugos ya mencionados, para dar resistencia al fuego a las espumas duras de poliuretano pueden usarse también agentes ignífugos orgánicos o inorgánicos, como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandido o derivados de ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de por lo menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina, grafito expandido y dado el caso poliésteres aromáticos.

Los agentes ignífugos preferidos no exhiben grupos reactivos con grupos isocianato. Se prefieren los agentes ignífugos líquidos a temperatura ambiente. De modo particular se prefieren TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK.

45 En general la fracción del agente E) ignífugo, es de 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 8 a 25 % en peso, referida a los componentes B) a H).

#### Componente F

50 A los agentes F) propelentes que son usados para la fabricación de las espumas duras de poliuretano, pertenecen preferiblemente agua, ácido fórmico y mezclas de ellos. Estos reaccionan con grupos isocianato, con formación de dióxido de carbono y en el caso del ácido fórmico hasta dióxido de carbono y monóxido de carbono. Puesto que estos agentes propelentes liberan el gas mediante una reacción química con los grupos isocianato, se denominan como agentes propelentes químicos. Aparte de ellos pueden usarse agentes propelentes físicos como

5 hidrocarburos con bajo punto de ebullición. Son adecuados en particular líquidos, que son inertes respecto a los poliisocianatos A) y exhiben puntos de ebullición inferiores a 100 °C, preferiblemente inferiores a 50 °C a presión atmosférica, de modo que se evaporan bajo la influencia de reacción exotérmica de poliadición. Son ejemplos de  
 10 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, alquilésteres de ácidos carboxílicos, como metilformiato, dimetiloxalato y etilacetato 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  
 15 pueden usarse mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre ellos y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Son adecuados además ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que tienen grupos carboxilo.

15 Preferiblemente no se usan hidrocarburos halogenados como agentes propelentes. Preferiblemente se usan como agentes propelentes químicos agua, mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico, de modo particular son  
 20 agentes propelentes químicos preferidos las mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico. Preferiblemente como agentes propelentes físicos se usan isómeros de pentano, o mezclas de isómeros de pentano.

20 Al respecto, los agentes propelentes químicos pueden ser usados solos, es decir sin adición de agentes propelentes físicos, o junto con agentes propelentes físicos. Preferiblemente se usan agentes propelentes químicos junto con agentes propelentes físicos, en los que se prefiere el uso de mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico puro junto con isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano.

25 Los agentes propelentes son disueltos completa o parcialmente en el componente de polioliol (es decir B+C+D+E+F+G+H) o son dosificados directamente antes de la formación de espuma del componente de polioliol, mediante un mezclador estático. Comúnmente está presente agua, mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico, parcial o completamente disuelto en el componente de polioliol y se dosifica "en línea" el agente propelente físico (por  
 30 ejemplo pentano) y dado el caso del resto del agente propelente químico.

Al componente de polioliol se añade in situ pentano, eventualmente una parte del agente propelente químico, así como parcial o totalmente el catalizador. Las sustancias auxiliares y aditivos, como también el agente ignífugo están contenidos ya en la mezcla de polioliol.

30 La cantidad usada del agente propelente o de la mezcla del agente propelente está en 1 a 45 % en peso, preferiblemente 1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 20 % en peso, referida en cada caso a la suma de los componentes B) a H).

35 Si como agente propelente sirve agua, ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico-agua, entonces preferiblemente se añade al componente de polioliol (B+C+D+E+F+G+H) en una cantidad de 0,2 a 10 % en peso, referida al componente B). La adición del agua, el ácido fórmico o la mezcla de ácido fórmico-agua puede ocurrir en combinación con el uso de los otros agentes propelentes descritos. Preferiblemente se usa ácido fórmico o una  
 40 mezcla de agua-ácido fórmico en combinación con pentano.

#### Componente G

40 Como catalizadores G) para la preparación de las espumas duras de poliuretano se usan en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos de los componentes B) a H) que contienen átomos reactivos de hidrógeno, en particular grupos hidroxilo, con los poliisocianatos A).

45 De modo conveniente se usan catalizadores de poliuretano básicos, por ejemplo aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N,N-tetrametilbutandiamina, N,N,N,N-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, 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. Sin embargo son adecuadas también sales metálicas,  
 50 como cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferiblemente sales de estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dibutildilaurato de estaño así como en particular mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

Como catalizadores entran en consideración además: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sodio

5 y alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio e isopropilato de potasio, carboxilatos alcalinos así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales. Preferiblemente se usan 0,001 a 10 partes en peso de catalizador o combinación de catalizador, referidas (es decir calculadas) a 100 partes en peso del componente B). Existe también la posibilidad de dejar transcurrir las reacciones sin catálisis. En este caso se explota la actividad catalítica de polioles iniciados con aminas.

10 Si en la formación de espuma se usa un gran exceso de poliisocianato, como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos en exceso de NCO entre ellos, además entran en consideración: Catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones amonio o metales alcalinos, en especial carboxilatos de amonio o metales alcalinos, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR resistentes a la llama, que son usadas preferiblemente en la espuma dura técnica, por ejemplo en la construcción como placas aislantes o elementos de sandwich.

Otros datos de las sustancias de partida mencionadas y otras pueden ser tomados de la literatura especializada, por ejemplo el Kunststoffhandbuch, volumen VII, Polyurethane, editorial Carl Hanser, Munich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª ediciones 1966, 1983 y 1993.

#### 15 Componente H

A la mezcla de reacción para la fabricación de las espumas duras de poliuretano pueden añadirse dado el caso aún otras sustancias auxiliares y/o aditivos H). Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

20 Como sustancias con actividad superficial entran en consideración por ejemplo compuestos que sirven para promover la homogenización de las sustancias de partida y dado el caso son adecuadas también para regular la estructura de celda del plástico. Se mencionan por ejemplo emulsificantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina con ácido oleico, dietanolamina con ácido esteárico, dietanolamina con ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetandisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, como polimerizados mixtos de alquilsiloxano y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite de rojo de Turquía y aceite de cacahuete, y reguladores de celda, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxano. Para el mejoramiento del efecto emulsificante, la estructura celular y/o la estabilización de la espuma, son adecuados además los acrilatos oligoméricos descritos anteriormente con radicales polioxialquilenos y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial son aplicadas comúnmente en cantidades de 0,01 a 10 partes en peso, referidas (es decir calculadas) a 100 partes en peso del componente B).

35 Como materiales de relleno, en particular materiales de relleno con efecto de refuerzo, se entienden los materiales de relleno de por sí conocidos, orgánicos e inorgánicos corrientes, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento frente a la abrasión en colorantes para pintura, agentes de recubrimiento, etc. En detalle se mencionan por ejemplo: materiales inorgánicos de relleno como minerales de silicatos, por ejemplo silicatos en placas 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, sulfato de bario y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc así como vidrio, entre otros. Preferiblemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales fibrosos naturales y sintéticos, como wolastonita, fibras metálicas y en particular de vidrio de diferente longitud, que dado el caso pueden estar apiladas. Como materiales orgánicos de relleno entran en consideración por ejemplo: carbones, melamina, colofonia, resina de ciclopentadienilo y polimerizados injertados así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster, sobre la base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

45 Los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos pueden ser usados individualmente o como mezcla y son añadidos a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente 1 a 40 % en peso, referidas al peso de los componentes A) a H), en los que sin embargo el contenido en esteras, versiones y telas de fibras naturales y sintéticas, puede alcanzar valores de hasta a 80 % en peso, referidos al peso de los componentes A) a H).

55 En la literatura especializada, por ejemplo la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High polymers" volumen XVI, Polyurethanes, partes 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o 1964, o el Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, volumen VII, editorial Hanser Munich, Viena, 1ª y 2ª ediciones, 1966 y 1983 se toman datos más detallados sobre otras las sustancias auxiliares y aditivos mencionadas anteriormente.

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

- 10 a 90 % en peso de los polieteresterpolioliol B),  
 0 a 60 % en peso de los otros poliesterpolioliol C),  
 0,1 a 11 % en peso de los polieterpolioliol D),  
 5 2 a 50 % en peso de agente E) ignífugo,  
 1 a 45 % en peso de agente F) propelente,  
 0,5 a 10 % en peso de catalizadores G), y  
 0,5 a 20 % en peso otras sustancias auxiliares y aditivos H),  
 10 en cada caso definidos como anteriormente y en cada caso referidos al peso total de los componentes B) a H), en los que los % en peso totalizan 100 % en peso, y en los que la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) a componente D) es por lo menos 7.

De modo particular preferiblemente el componente de polioliol comprende

- 50 a 90 % en peso de los polieteresterpolioliol B),  
 0 a 20 % en peso de los otros poliesterpolioliol C),  
 15 2 a 9 % en peso de los polieterpolioliol D),  
 5 a 30 % en peso agente E) ignífugo,  
 1 a 30 % en peso de agente F) propelente,  
 0,5 a 10 % en peso de catalizadores G), y  
 0,5 a 20 % en peso de otras sustancias auxiliares y aditivos H),  
 20 definidos en cada caso como anteriormente y en cada caso referidos al peso total de los componentes B) a H), en los que los % en peso totalizan 100 % en peso, y en los que la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) a componente D) es por lo menos 7,5.

- 25 Además la relación de masa de acuerdo con la invención de la suma de los componentes B) y dado el caso C) al componente D) en los componentes de polioliol de acuerdo con la invención es preferiblemente inferior a 80, preferiblemente inferior a 40, de modo particular preferiblemente inferior a 30, en particular preferiblemente inferior a 20, en especial preferiblemente inferior a 16 y especialmente inferior a 13.

- 30 Para la fabricación de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención se mezclan los poliisocianatos A) dado el caso modificados de modo orgánico, los polieteresterpolioliol B) especiales de acuerdo con la invención, dado el caso los otros poliesterpolioliol C), los polieterol D) y los otros componentes E) a H) en tales cantidades, que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos A) a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes B), dado el caso C) así como D) a H), es 1 a 6:1, preferiblemente 1,6 a 5:1 y en particular 2,5 a 3,5:1.

La invención es ilustrada en más detalle mediante los ejemplos siguientes.

### Ejemplos

- 35 Se usaron los siguientes poliesterpolioliol (poliesterol 1) o polieteresterpolioliol (poliesterol 2 y poliesterol 3), en lo cual se preparó el poliesterol 3 de acuerdo con la invención con un polieterol, el cual no tuvo que ser procesado entre la alcoxilación y la esterificación, puesto que la alcoxilación fue ejecutada en presencia de un catalizador de alcoxilación de amina.

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

Poliesterpolioliol 2 (comparación): producto de esterificación de ácido tereftálico (31 % molar), ácido oleico (8 % molar), dietilenglicol (43 % molar) y un poliéter (18 % molar) a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un número de hidroxilo de 535 mg de KOH/g preparado en presencia de KOH como

## ES 2 704 402 T3

catalizador de alcoxilación, con subsiguiente neutralización y separación de la sal de potasio formada. El poliéster exhibe una funcionalidad de hidroxilo de 2,3, un número de hidroxilo de 237 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliésterol de 15 % en peso.

5 Poliesterpoliol 3 (de acuerdo con la invención): producto de esterificación de ácido tereftálico (31 % molar), ácido oleico (8 % molar), dietilenglicol (43 % molar) y un poliéter (18 % molar) a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un número de hidroxilo de 546 mg de KOH/g, preparado en presencia de imidazol como catalizador de alcoxilación. Este poliéter fue usado sin procesamiento en la esterificación subsiguiente. El poliéster exhibe una funcionalidad hidroxilo de 2,3, un número de hidroxilo de 239 mg de KOH/g y un contenido de ácido oleico en el poliesterpoliol de 15 % en peso.

10 Determinación de la exactitud dimensional

Para la determinación de la exactitud dimensional se determina el espesor del elemento después de la formación de la espuma. Para ello se fabrica un elemento de sandwich con lámina de aluminio de 0,05 mm de espesor como material de capa de cobertura en el procedimiento de banda doble y 5 minutos después de la fabricación se determina el espesor del elemento en la mitad del elemento. Cuanto más cercano es el espesor del elemento así determinado al espesor ajustado del elemento (en este caso 170 mm), tanto mejor es la exactitud dimensional.

Ejemplo 1 así como ejemplos 1 y 2 de comparación

Fabricación de espumas duras de poliuretano (Variante 1)

20 Se formó espuma con los isocianatos así como los componentes reactivos con isocianato, junto con el agente propelente, catalizadores y todos los otros aditivos, con una relación de mezcla constante de componente de polioliol a isocianato de 100:160.

Componente de polioliol:

65 partes en peso de poliésterol de acuerdo con los ejemplos o ejemplos de comparación

8 partes en peso de poliéterol de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un número de hidroxilo de 190 mg de KOH/g

25 25 partes en peso de agente ignífugo triscloroisopropilfosfato (TCPP)

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

Aditivos:

Aproximadamente 8 partes en peso de iso-pentano)

Pentano S 80:20 (consistente en 80 % en peso de n-pentano y 20 % en peso

30 1,6 partes en peso de solución de ácido fórmico (85 % en peso en agua)

1,6 partes en peso de solución de formiato de potasio (36 % en peso en etilenglicol)

además solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol) para el ajuste de los tiempos de curado

Componente de isocianato:

35 160 partes en peso de Lupranat® M50 (metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI), con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa\*s a 25 °C, de BASF SE)

40 Se fabricaron elementos de sandwich con 170 mm de espesor, de acuerdo con el procedimiento de banda doble. Al respecto, la densidad aparente fue ajustada a un contenido constante de la solución acuosa de ácido fórmico al 85 % de 1,6 partes, mediante variación del contenido de pentano a 38 +/- 1 g/L. Además se ajustó el tiempo de curado a 39 +/- 1 s mediante variación de la fracción de solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter al 70 %.

En la tabla 1 se resume los resultados.

Tabla 1: resultados del ensayo para la fabricación de elementos de sandwich con espesor de 170 mm de acuerdo con el procedimiento de banda doble

## ES 2 704 402 T3

Poliesterpoliol:	Poliesterol 1 (Comparación)	Poliesterol 2 (Comparación)	Poliesterol 3
Espesor del elemento después de la formación de espuma	186 mm	177 mm	177 mm

5 Al respecto, se reconoce claramente que los poliesteresterpolioles (poliesterol 2 y 3) mejoran la exactitud dimensional de la espuma dura de poliuretano, en lo cual la preparación del poliesterol 3 de acuerdo con la invención es facilitada claramente evitando la etapa de procesamiento (neutralización y separación de la sal de potasio). Esta simplificación del trabajo no es perceptible de manera negativa en el producto final, como muestra la tabla 1.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato que comprende la reacción de
- A) por lo menos un poliisocianato,
- 5 B) por lo menos un polieteresterpoliol, obtenible mediante esterificación de
- b1) 10 a 70 % molar de una composición de ácidos dicarboxílicos, que contiene
- b11) 50 a 100 % molar, referido a la composición de ácidos dicarboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de ellos,
- 10 b12) 0 a 50 % molar, referido a la composición b1) de ácidos dicarboxílicos, de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados de ellos,
- b2) 2 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos,
- b3) 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxiatos de ellos,
- b4) 2 a 50 % molar de un polieterpoliol con una funcionalidad mayor o igual a 2, preparado mediante alcoxilación de un poliol con una funcionalidad mayor o igual a 2 en presencia de una amina como catalizador, en el que el catalizador de alcoxilación de aminas permanece en el polieterol b4), referido en cada caso a la cantidad total de los componentes b1) a b4), en la que los componentes b1) a b4) totalizan 100 % molar,
- 15 C) dado el caso otros poliesterpolioles, que se diferencian de los del componente B),
- D) por lo menos un polieterpoliol, y
- E) dado el caso agentes ignífugos,
- 20 F) uno o varios agentes propelentes,
- G) catalizadores, y
- H) dado el caso otras sustancias auxiliares o aditivos,
- en los que la relación en masa de la suma de componente B) y dado el caso C) a componente D) es por lo menos 7.
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de masa de polieteresterpolioles B) a los otros poliesterpolioles C) es por lo menos 0,1.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque no reaccionan otros poliesterpolioles C).
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es menor a 80, preferiblemente es menor a 40, de modo particular preferiblemente es menor a 30, en particular preferiblemente es menor a 20, en especial preferiblemente es menor a 16 y especialmente es menor a 13.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polieterpoliol b4) exhibe una funcionalidad de > 2.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polieterpoliol b4) es preparado mediante alcoxilación de un poliol elegido de entre el grupo consistente en sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, poliglicerina y sus mezclas.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polieterpoliol b4) es preparado mediante alcoxilación con óxido de etileno.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el componente b11) contiene uno o varios compuestos elegidos de entre el grupo consistente en ácido tereftálico, dimetiltereftalato, polietilentereftalato, ácido ftálico, anhídrido ftálico y ácido isoftálico.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la composición b1) de ácidos dicarboxílicos no contiene ácidos dicarboxílicos b12) alifáticos.

10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos b2) son elegidos de entre el grupo consistente en aceite de ricino, ácidos grasos polihidroxiados, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de semillas de trigo, aceite de colza, aceite de semillas de girasol, aceite de maní, aceite de núcleo de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosas silvestres, aceite de cardo, aceite de nuez así como ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcido, ácido nervónico, ácido linoleico, ácidos  $\alpha$ - y  $\gamma$ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido graso o derivado de ácido graso b2) es elegido de entre el grupo consistente en ácido oleico y metiléster de ácido oleico.
12. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los dioles b3) alifáticos o cicloalifáticos son elegidos de entre el grupo consistente en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y 3-metil-1,5-pentanodiol y alcoxilatos de ellos.
13. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el componente D) de polieterol consiste en polioxipropileno-polioles y / o polioxietileno-polioles, preferiblemente polioxietileno-polioles.
14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el componente D) de polieterol consiste exclusivamente en polietilenglicol y no contiene otros polieteroles.
15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el agente E) ignífugo no exhibe grupos reactivos con grupos isocianato.
16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el agente F) propelente contiene agentes propelentes químicos y físicos, en el que el agente propelente químico es elegido de entre el grupo de agua, mezclas de ácido fórmico-agua y ácido fórmico, preferiblemente mezclas de ácido fórmico-agua y ácido fórmico y el agente propelente físico consiste en uno o varios isómeros de pentano.
17. Espuma dura de poliuretano o espuma dura de poliisocianurato, obtenible de acuerdo con el procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16.
18. Uso de las espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato de acuerdo con la reivindicación 17 para la fabricación de elementos de sandwich con capas de cobertura rígidas o flexibles.
19. Componente de polioliol para la fabricación de espumas duras de poliuretano que contiene 10 a 90 % en peso de los polieteresterpolioles B),  
 0 a 60 % en peso de los otros poliesterpolioles C),  
 0,1 a 11 % en peso de los polieterpolioles D),  
 2 a 50 % en peso de agente E) ignífugo,  
 1 a 45 % en peso de agente F) propelente,  
 0,5 a 10 % en peso de catalizadores G),  
 0,5 a 20 % en peso de otras sustancias auxiliares y aditivos H),  
 donde los componentes B) a H) son como se define en las reivindicaciones 1 a 16 y referidos en cada caso al peso total de los componentes B) a H), en los que los % en peso totalizan 100 % en peso, y en el que la relación de masa de la suma de los componentes B) y dado el caso C) al componente D) es por lo menos 7.
20. Componente de polioliol de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque la relación de masa de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es menor a 80, preferiblemente es menor a 40, de modo particular preferiblemente es menor a 30, en particular preferiblemente es menor a 20, en especial preferiblemente es menor a 16 y especialmente es menor a 13.