

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 880**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2013 PCT/EP2013/054099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13127959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2013 E 13706561 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2820059**

54 Título: **Materiales esponjados duros de poliuretano**

30 Prioridad:

01.03.2012 EP 12157700

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

26.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JACOBMEIER, OLAF;
KAMPF, GUNNAR y
KÖNIG, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 717 880 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

Materiales esponjados duros de poliuretano

La invención se refiere a materiales esponjados duros de poliuretano, a un procedimiento para su producción así como a un componente de polioliol adecuado para su producción que contiene polioleterésteres.

- 5 Los materiales esponjados duros de poliuretano se conocen desde hace tiempo y se han descrito en numerosas ocasiones. El empleo de los materiales esponjados duros de poliuretano se realiza sobre todo para el aislamiento térmico, por ejemplo, en tubos de calefacción urbana, medios de transporte o edificios así como para la producción de elementos constructivos, en particular elementos de tipo sándwich.

- 10 Un campo de uso sustancial de los materiales esponjados duros de poliuretano son los elementos compuestos. La producción de elementos compuestos a partir de capas de cubierta en particular metálicas y un núcleo de materiales esponjados a base de isocianato, la mayoría de las veces materiales esponjados de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR), denominados con frecuencia también elementos de tipo sándwich, en instalaciones de cinta doble que trabajan de forma continua se lleva a la práctica actualmente en un gran alcance. Además de los elementos de tipo sándwich para el aislamiento de cámaras frigoríficas cada vez tienen más importancia elementos con capas de cubierta coloreadas para el diseño de fachadas de los más diversos edificios. A este respecto, como capas de cubierta se emplean, además de las chapas de acero revestidas, también chapas de acero inoxidable, cobre o aluminio.

- 20 Es importante que los materiales esponjados duros de poliuretano rellenen los espacios huecos de forma uniforme y sin cavidades, de tal manera que se genera mediante la mejor unión posible con las capas de cubierta una construcción estable que sirve para un buen aislamiento térmico. Para evitar puntos defectuosos de espuma, para esto se tiene que introducir la mezcla de reacción de PU esponjable en el intervalo de un tiempo corto en el espacio hueco que se debe aislar. Para rellenar mediante esponjado tales objetos se emplean habitualmente máquinas de baja presión o, preferentemente, de alta presión.

- 25 Se encuentra una compilación resumida acerca de la producción de materiales esponjados duros de poliuretano y su uso como capa de cubierta o núcleo en elementos compuestos así como su uso como capa aislante en la técnica de refrigeración o calefacción por ejemplo en "Polyurethane", Kunststoff-Handbuch, tomo 7, 3ª Edición 1993, editado por Dr. Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München/Wien.

- 30 Se pueden producir materiales esponjados duros de poliuretano adecuados de forma conocida mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o varios compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos en presencia de agentes expansivos, catalizadores y dado el caso coadyuvantes y/o aditivos.

- 35 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se emplean en la preparación de los poliuretanos preferentemente alcoholes de poliéter y/o alcoholes de poliéster. La selección de los polioles se realiza en particular teniendo en cuenta las propiedades de costes y de aplicación deseadas (por ejemplo documentos EP-A 1 632 511, US-B 6.495.722, WO 2006/108833). Las propiedades superficiales de los materiales esponjados duros de poliuretano conocidos, sin embargo, siguen necesitando mejoras, en particular en la producción de elementos compuestos, ya que por ello también se ve influida sustancialmente la adherencia de las capas de cubierta en la espuma. También en la producción de materiales esponjados según el procedimiento de espuma de líquido para pulverización es de gran importancia una buena superficie. Los documentos EP 0 728 783 A1, EP 0 826 708 A1 y WO 2010/106067 A1 describen procedimientos para la producción de materiales esponjados duros de PU en los que el componente de polioliol contiene aceite de ricino. El aceite de ricino puede ser ventajoso para las propiedades superficiales de la espuma. Por otra parte, el aceite de ricino en presencia de agua, debido a una separación de fases, puede conducir a una inestabilidad del componente de polioliol, lo que puede conducir a problemas en el procesamiento. El agua se usa con frecuencia como agente expansivo económico y respetuoso con el medio ambiente en el componente de polioliol. Una desventaja del procedimiento descrito en el documento EP 0 826 708 A1 es, además de la alta viscosidad del componente de polioliol, también la muy mala adherencia de los materiales esponjados duros de PU formados. También los materiales esponjados duros de PU producidos mediante el procedimiento descrito en el documento EP 0 728 783 A1 requieren aún mejoras con respecto a sus propiedades superficiales y adherencia. Los materiales esponjados duros de PU producidos según el documento WO 2010/106067 A1 presentan una buena adherencia y una buena naturaleza superficial, sin embargo, aún requieren mejoras con respecto a la estabilidad en almacenamiento del componente de polioliol con mayores cantidades de agua (> 1,5 partes en peso). El documento GB 1 049 126 A desvela la producción de materiales esponjados duros de PU (véase la página 1, líneas 12-15, página 6, líneas 13-21 y la reivindicación 1). En el ejemplo 21 se prepara en primer lugar un polioleteréster: a una mezcla de 94 g de pentaeritritol, 31 g de glicerina y 133 g de óxido de etileno se añaden 70 g de ácido oleico. A una temperatura de reacción de 225-250 °C se genera un polioleteréster. Por tanto, existe el objetivo de facilitar un componente de polioliol para la producción de materiales esponjados duros de poliuretano que presente una alta solubilidad para agentes expansivos físicos, que también tenga estabilidad de fases con cambios de la

composición y posea además una baja viscosidad y buenas propiedades de procesamiento, en particular un buen curado.

El objetivo se resuelve mediante materiales esponjados duros de poliuretano que se pueden obtener mediante la reacción de

- 5 A) poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados o mezclas de los mismos,
 B) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
 C) dado el caso otros poliolésteres,
 D) dado el caso polieteropolioles,
 E) dado el caso agentes ignífugos,
 10 F) uno o varios agentes expansivos,
 G) catalizadores y
 H) dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos,

caracterizados por que el componente B) contiene el producto de reacción de

- 15 a1) del 15 al 40 % en peso de uno o varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,
 a2) del 2 al 30 % en peso de uno o varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácidos grasos,
 a3) del 35 al 70 % en peso de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de C.

Preferentemente, los polioles, las poliaminas o las mezclas de polioles y/o poliaminas poseen una funcionalidad media de 3 a 6, de forma particularmente preferente de 3,5 a 5,5.

- 20 Los polioles o las poliaminas preferentes del componente a1) están seleccionados del grupo compuesto por azúcares (sorbitol, glucosa, sacarosa), pentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano, glicerina, tolulendiamina, etilendiamina, etilenglicoles, propilenglicol y agua. Son particularmente preferentes azúcares (sorbitol, glucosa, sacarosa), glicerina, agua y etilenglicoles así como mezclas de los mismos, son especialmente preferentes mezclas que contienen dos o más compuestos seleccionados de sacarosa, glicerina, agua y dietilenglicol.

En una forma de realización especial, el componente a1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa.

- 25 La proporción de polioles y/o poliaminas a1) en los polioleterésteres de acuerdo con la invención asciende en general a del 15 al 40 % en peso, preferentemente del 20 al 35 % en peso, de forma particularmente preferente del 25 al 30 % en peso con respecto al peso de los polioleterésteres.

- 30 En general, el ácido graso o el monoéster de ácido graso a2) se ha seleccionado del grupo compuesto por polihidroxiácidos grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos modificados con hidroxilo basados en ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselínico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico. Son monoésteres de ácidos grasos preferentes los ésteres de metilo.

- 35 En una forma de realización preferente de la invención se emplean los ácidos grasos o monoésteres de ácidos grasos a2) en forma de ésteres de metilo de ácido graso, biodiésel o ácidos grasos puros. Son particularmente preferentes biodiésel y ácidos grasos puros, son especialmente preferentes ácidos grasos puros, preferentemente ácido oleico y ácido esteárico, en particular ácido oleico.

- 40 En otra forma de realización preferente de la presente invención, el ácido graso o el monoéster de ácido graso a2) es ácido oleico o ácido esteárico o un derivado de estos ácidos grasos, son particularmente preferentes ácido oleico, éster de metilo de ácido oleico, ácido esteárico y éster de metilo de ácido esteárico. El ácido graso o el monoéster de ácido graso por norma general sirve para mejorar la solubilidad de agente expansivo en la producción de materiales esponjados de poliuretano. En una forma de realización especialmente preferente de la invención, el componente a2) contiene éster de metilo de ácido oleico, en particular está compuesto por el mismo.

- 45 La proporción de ácidos grasos de los polioleterésteres de acuerdo con la invención asciende en general a del 2 a 30 % en peso, preferentemente del 5 a 25 % en peso, de forma particularmente preferente del 8 a 20 % en peso y en particular del 12 al 17 % en peso con respecto al peso de los polioleterésteres.

Son óxidos de alquileo a3) adecuados por ejemplo óxido de 1,3-propileno y preferentemente óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar en solitario, de forma alterna uno tras otro o como mezclas. Se prefiere el óxido de propileno puro.

- 50 En una forma de realización preferente se usa como catalizador de alcoxilación una amina, preferentemente

dimetiletanolamina o imidazol, se prefiere en particular imidazol.

La proporción en óxidos de alquileo en los polioleterésteres de acuerdo con la invención asciende en general a del 35 al 70 % en peso, preferentemente del 50 al 65 % en peso, de forma particularmente preferente del 55 al 60 % en peso.

- 5 Los polioleterésteres de acuerdo con la invención presentan un número de OH de 200 a 700 mg KOH/g, preferentemente de 300 a 600 mg KOH/g, de forma particularmente preferente de 350 a 500 mg KOH/g y en particular de 400 a 500 mg KOH/g.

En general, los polioleterésteres de acuerdo con la invención presentan una funcionalidad media de 2,5 a 8, preferentemente de 3 a 6, de forma particularmente preferente de 3,5 a 5,5 y en particular de 4 a 5.

- 10 La viscosidad de los polioleterésteres de acuerdo con la invención asciende en general a <10000 mPas, preferentemente <7000 mPas, de forma particularmente preferente <5500 mPas y en especial <4000 mPas, medido en cada caso a 25 °C según la norma DIN 53018.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales esponjados duros de poliuretano mediante reacción de

- 15 A) poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados o mezclas de los mismos,
 B) uno o varios de los polioleterésteres que se han descrito anteriormente,
 C) dado el caso otros poliolésteres,
 D) dado el caso polieterolpolioles y
 E) dado el caso agentes ignífugos,
 20 F) uno o varios agentes expansivos,
 G) catalizadores así como
 H) dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos.

También es objeto de la presente invención una mezcla de polioli que comprende los componentes B) a F) y H), es decir,

- 25 B) uno o varios de los polioleterésteres que se han descrito anteriormente,
 C) dado el caso otros poliolésteres,
 D) dado el caso poliolésteres,
 E) dado el caso agentes ignífugos,
 F) uno o varios agentes expansivos,
 30 G) dado el caso catalizadores,
 H) dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos.

- Otros objetos de la presente invención son también materiales esponjados duros de poliuretano y materiales esponjados duros de poliisocianurato que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención así como el uso de los polioleterésteres de acuerdo con la invención para la producción de materiales esponjados duros de poliuretano o materiales esponjados duros de poliisocianurato.
- 35

En general, la proporción de los polioleterésteres de acuerdo con la invención B) es >20 % en peso, preferentemente >40 % en peso, de forma particularmente preferente >60 % en peso y de forma especialmente preferente >70 % en peso con respecto a la suma de los componentes B) a H).

- 40 Para la producción de los materiales esponjados duros de poliuretano según el procedimiento de acuerdo con la invención se usan, aparte de los polioleterésteres especiales que se han descrito anteriormente, los componentes de estructuración en sí conocidos para los cuales se va a detallar en particular lo siguiente.

Como poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados A) se consideran los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos en sí conocidos.

- 45 En particular se pueden mencionar por ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato-1,4, 2-metilpentametilendiisocianato-1,5, tetrametilendiisocianato-1,4 y preferentemente hexametilendiisocianato-1,6; diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexan-1,3- y 1,4-diisocianato así como mezclas discretionales 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'-diclohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 2,4- y 2,6- tolulendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas
- 50

de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetanodisocianatos, polifenilpolimetilenoisocianatos, mezclas de 2,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodisocianatos y polifenilpolimetilenoisocianatos (MDI en bruto) y mezclas MDI en bruto y toluilendiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos se pueden emplear en solitario o en forma de sus mezclas.

5 Son poliisocianatos preferentes toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodisocianato (MDI) y en particular mezclas de difenilmetanodisocianato y polifenilpolimetilenoisocianatos (MDI polimérico o PMDI).

Con frecuencia se usan también isocianatos polivalentes modificados, es decir, productos que se obtienen mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo se pueden mencionar poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

10 Para la producción de los materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con la invención se emplea de forma muy particularmente preferente MDI polimérico.

Otros poliolésteres C) adecuados se pueden preparar por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos o una mezcla de aromáticos y alifáticos y alcoholes polihidroxílicos, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se consideran por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. A este respecto se pueden usar los ácidos dicarboxílicos tanto en solitario como en una mezcla. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres se pueden emplear también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, tales como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan preferentemente ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en una mezcla o en solitario. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se usan preferentemente mezclas de ácido dicarboxílico de ácido succínico, glutárico y adípico en relaciones de cantidades de, por ejemplo, 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso y en particular ácido adípico. Son ejemplos de alcoholes dihidroxílicos y polihidroxílicos, 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. Se usan preferentemente etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, en particular mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además se pueden emplear poliolésteres de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxycaproico.

30 Para la preparación de los otros poliolésteres C) se consideran también sustancias de partida de base biológica y/o sus derivados, tales como por ejemplo aceite de ricino, polihidroxiácidos grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de arañuela, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de semilla de soja, aceite de semilla de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de cacahuete, aceite de pepita de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinoso falso, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de escaramujo, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos modificados con hidroxilo basados en ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúcido, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

40 El contenido de los demás poliolésteres C) asciende en general a de 0 a 20 % en peso, con respecto a la suma de los componentes B) a H). En una forma de realización de la invención se usa del 1 al 10 % en peso de los poliolésteres C). En una forma de realización preferente de la invención no se usan otros poliolésteres C).

45 También se pueden usar poliolésteres D) que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos de metal alcalino, tales como por ejemplo hidróxido de sodio o potasio o alcoholatos de metal alcalino, tales como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora que contiene de 2 a 8, preferentemente 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos de forma unida, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato de borofluoruro entre otras cosas o arcilla esméctica, como catalizadores de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo.

50 Son óxidos de alquileo adecuados por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar en solitario, de forma alternante uno tras otro o como mezclas. Son óxidos de alquileo preferentes óxido de propileno y óxido de etileno, se prefiere en particular óxido de propileno.

55 Como moléculas iniciadoras se consideran por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, dado el caso N-mono-, N,N- y N,N'-dialquil sustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como etilendiamina dado el caso mono-

y dialquilsustituida, dietilentriamina, 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'-diaminodifenilmetano.

5 Como moléculas iniciadoras se consideran además: alcanolaminas, tales como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etil-etanolamina, dialcanolaminas, tales como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y trialcanolaminas tales como por ejemplo trietanolamina y amoniaco.

10 Preferentemente se usan alcoholes dihidroxílicos o polihidroxílicos tales como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol y sacarosa. Son particularmente preferentes las aminas diprimarias que se han mencionado anteriormente, por ejemplo etilendiamina.

Los polioléteres D), preferentemente polioxipropileno y/o polioxietileno poseen una funcionalidad de preferentemente 2 a 6 y en particular de 2 a 5 y pesos moleculares promedio en número de 150 a 3000, preferentemente de 200 a 2000 y en particular de 250 a 1000.

15 En una forma de realización de la invención se usa también una amina alcoxilada, preferentemente una amina propoxilada, por ejemplo etilendiamina propoxilada, como polioléter D), en general en cantidades de 0 al 35 % en peso, preferentemente en cantidades de 0 al 10 % en peso con respecto a la suma de los componentes B) a H). En una forma de realización se usa también una amina propoxilada en cantidades del 2 al 6 % en peso. En una forma de realización particularmente preferente no se usa de forma conjunta ninguna amina alcoxilada.

20 Una ventaja de la invención es que también se puede prescindir del uso conjunto de un polioléter D), en particular de una amina propoxilada.

En otra forma de realización particularmente preferente de la invención se usa también un poliol alcoxilado, preferentemente un poliol propoxilado a base de una mezcla de glicerina y sacarosa o dietilenglicol y sacarosa como polioléter D), preferentemente en cantidades de 0 al 35 % en peso, preferentemente de 0 al 20 % en peso, de forma particularmente preferente de 0 a 10 % en peso con respecto a la suma de los componentes B) a H).

25 En general, la proporción de los polioléteres D) asciende a de 0 a 40 % en peso, preferentemente del 0 al 20 % en peso, de forma particularmente preferente del 0 al 10 % en peso con respecto a la suma de los componentes B) a F).

30 Como agentes ignífugos E) se pueden usar en general los agentes ignífugos conocidos por el estado de la técnica. Son agentes ignífugos adecuados por ejemplo sustancias bromadas que no se pueden incorporar, ésteres bromados, éteres bromados (Ixo) o alcoholes bromados tales como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico y PHT-4-diol así como fosfatos clorados tales como por ejemplo 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 tetrakis(2-cloroetil)etileno, fosfonato de dimetilmetano, éster de dietilo de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos que contienen halógeno disponibles en el mercado. Como otros agentes ignífugos líquidos se pueden emplear fosfatos o fosfonatos tales como fosfonato de dietileno (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros.

40 Además de los agentes ignífugos que ya se han mencionado se pueden usar también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, óxido de aluminio hidrato, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expansible o derivados de ácido cianúrico, tales como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, tales como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito expansible y/o dado el caso poliésteres aromáticos para hacer resistentes al fuego los materiales esponjados duros de poliuretano.

45 Son agentes ignífugos preferentes los agentes ignífugos que contienen fósforo mencionados, son particularmente preferentes fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfonato de dietileno (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de difenilcresilo (DPK), fosfato de trifenilo (TPP) y fosfato de tris (2-cloropropilo) (TCPP), se prefiere en particular TCPP.

En general, la proporción del agente ignífugo E) asciende a de 0 al 30 % en peso, preferentemente de 0 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente de 0 al 10 % en peso, en particular de 0 al 5 % en peso, en especial 0 % en peso con respecto a los componentes B) a H).

50 A los agentes expansivos F) que se usan para la producción de los materiales esponjados duros de poliuretano pertenecen preferentemente agua, ácido fórmico y mezclas de los mismos. Estos reaccionan con grupos isocianato con formación de dióxido de carbono y en el caso de ácido fórmico hasta dar dióxido de carbono y monóxido de carbono. Además se pueden emplear agentes expansivos físicos tales como hidrocarburos de bajo punto de ebullición.

Son adecuados líquidos que son inertes frente a los poliisocianatos orgánicos dado el caso modificados y presentan puntos de ebullición por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 50 °C a presión atmosférica, de tal manera que se evaporan bajo la influencia de la reacción de poliadición exotérmica. Son ejemplos de tales líquidos usados preferentemente alcanos, tales como heptano, hexano, n- e iso-pentano, preferentemente mezclas técnicas de n- e iso-pentanos, n- e iso-butano y propano, cicloalcanos, tales como ciclohexano y/o cicloheptano, éteres tales como furano, éter de dimetilo y éter de dietilo, cetonas tales como acetona y metiletilcetona, éster de alquilo de ácido carboxílico, tal como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo e hidrocarburos halogenados tales 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 se pueden usar mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Además son adecuados ácidos carboxílicos orgánicos tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que contienen grupos carboxilo.

Preferentemente no se usan hidrocarburos halogenados como precursores. Preferentemente se usa agua, todos los isómeros de pentano así como mezclas de agua e isómeros de pentano así como ácido fórmico.

Los agentes expansivos están disueltos completa o parcialmente en el componente de polioliol (es decir B+C+D+E+F+G+H) o se dosifican directamente antes del esponjado del componente de polioliol a través de una mezcladora estática. Habitualmente, el agua o el ácido fórmico están disueltos completa o parcialmente en el componente de polioliol y se dosifica el agente expansivo físico (por ejemplo pentano) y dado el caso el resto del agente expansivo químico "en línea".

Al componente de polioliol se añade *in situ* pentano, eventualmente una parte del agente expansivo químico así como en parte o por completo los catalizadores. Los coadyuvantes y aditivos ya están contenidos, al igual que los agentes ignífugos, cuando están presentes, en la mezcla de polioliol.

La cantidad empleada del agente expansivo o la mezcla de agentes expansivos se encuentra en del 1 al 40 % en peso, preferentemente del 1 al 25 % en peso, de forma particularmente preferente del 1,5 al 17,5 % en peso, en cada caso con respecto a la suma de los componentes B) a H).

Si el agua sirve como agente expansivo, se añade preferentemente al componente B) en una cantidad del 0,2 al 5 % en peso con respecto al componente B). La adición de agua se puede realizar en combinación con el empleo de los demás agentes expansivos descritos. Preferentemente se emplea agua en combinación con pentano.

Como catalizadores G) para la producción de los materiales esponjados duros de poliuretano se usan en particular compuestos que aceleran mucho la reacción de los átomos de hidrógeno reactivos, en particular de los compuestos que contienen grupos hidroxilo del componente B) a F) con los poliisocianatos A) orgánicos dado el caso modificados.

De forma apropiada se usan catalizadores de poliuretano básicos, por ejemplo aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, diciclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N,N-tetrametilbutandiamina, N,N,N,N-tetrametilhexandiamina-1,6, pentametildietiltriaramina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazina, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina y trietilendiamina. Sin embargo son adecuadas también sales de metal, tales como cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferentemente sales de estaño, tales como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño así como en particular mezclas de aminas terciarias y sales de estaño orgánicas.

Además se consideran como catalizadores: amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio y alcoholatos de metal alcalino, tales como metilato de sodio e isopropilato de potasio así como sales de metal alcalino de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales. Preferentemente se usan de 0,001 al 6 % en peso, en particular del 0,05 al 3 % en peso de catalizador o combinación de catalizadores con respecto al peso de los componentes B) a H). También existe la posibilidad de dejar que se desarrollen las reacciones sin catálisis. En este caso se aprovecha la actividad catalítica de polioliol iniciados con aminas.

Si durante el esponjado se usa un mayor exceso de poliisocianato, se consideran además como catalizadores para la reacción de trimerización del exceso de grupos NCO entre sí: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones amonio o de metal alcalino en solitario o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a materiales esponjados de PIR ignífugos que se emplean preferentemente en la espuma dura técnica, por ejemplo en el ámbito de la construcción como placa aislante o como elementos de tipo sándwich.

Se pueden obtener otras indicaciones con respecto a las sustancias de partida mencionadas y otras de la bibliografía técnica, por ejemplo de *Kunststoffhandbuch*, tomo VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1ª, 2ª y 3ª edición, 1966, 1983 y 1993.

5 A la mezcla de reacción para la producción de los materiales esponjados duros de poliuretano se pueden añadir dado el caso también otros coadyuvantes y/o aditivos H). Por ejemplo se pueden mencionar sustancias con actividad superficial, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, cargas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes de protección frente a la hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

10 Como sustancias con actividad superficial se consideran por ejemplo compuestos que sirven para respaldar la homogeneización de las sustancias de partida y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura de celda de los plásticos. Se mencionan por ejemplo emulsionantes, tales 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 de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales de metal alcalino o de amonio de ácido dodecibenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizantes de espuma, tales como polímeros mixtos de siloxanoalquileño y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxetilados, 15 alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete y reguladores de celda, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora del efecto emulsionante, la estructura de celda y/o la estabilización de la espuma son adecuados además los acrilatos oligoméricos que se han descrito anteriormente con restos polioxialquileño y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias con actividad superficial se aplican habitualmente en cantidades del 0,01 al 10 % en peso, 20 preferentemente del 0,01 al 5 % en peso con respecto al peso de los componentes B) a H).

25 Como cargas, en particular cargas con efecto de refuerzo, se ha de entender las cargas orgánicas e inorgánicas habituales en sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para mejorar el comportamiento de abrasión en pinturas, agentes de revestimiento etc. En particular cabe mencionar en particular: cargas inorgánicas tales como minerales silicáticos, por ejemplo filosilicatos tales como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotilo y talco, óxidos de metal tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales de metal tales como creta, espato pesado y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc, así como vidrio entre otras cosas. Preferentemente se usan caolín (arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales en forma de fibras naturales y sintéticos, tales como wollastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de distinta longitud que dado el caso pueden tener ensimaje. 30 Como cargas orgánicas se consideran por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster a base de ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

35 Las cargas inorgánicas y orgánicas se pueden usar en solitario o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción en cantidades del 0,5 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 40 % en peso con respecto al peso de los componentes A) a H), pudiendo alcanzar no obstante el contenido en esteras, no tejidos y tejidos de fibras naturales y sintéticas valores de hasta el 80 % en peso.

40 Se pueden obtener indicaciones más detalladas acerca de los coadyuvantes y aditivos habituales distintos de los mencionados anteriormente de la bibliografía técnica, por ejemplo de la monografía de J. H. Saunders y K. C. Frisch "High Polymers" tomo XVI, Polyurethanes, parte 1 y 2, Verlag Interscience Publishers 1962 o 1964 o de *Kunststoff-Handbuch*, Polyurethane, tomo VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1ª y 2ª edición, 1966 y 1983.

45 Para la producción de los materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con la invención se hacen reaccionar los poliisocianatos orgánicos dado el caso modificados A), los polioleterésteres B) de acuerdo con la invención especiales, dado el caso los otros poliolésteres C) y dado el caso los polioléteres y/o los otros compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato D) en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos A) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes B), dado el caso C) dado el caso D) así como E) y F) asciende a 1 a 6:1, preferentemente 1,1 a 5:1 y en particular 1,2 a 3,5:1.

En una forma de realización preferente, el componente de polioliol comprende

50 del 25 al 90 % en peso de los polioleterésteres B),
de 0 al 20 % en peso de los otros poliolésteres C),
de 0 al 35 % en peso de los polioléteres D),
de 0 al 30 % en peso de agentes ignífugos E),
del 1 al 40 % en peso de agentes expansivos F),
del 0,01 al 5 % en peso de catalizadores G),
del 0,01 al 10 % en peso de coadyuvantes y/o aditivos H).

55 De forma particularmente preferente, el componente de polioliol comprende

- 5 del 50 al 85 % en peso de los polioleterésteres B),
 de 0 al 10 % en peso, en particular el 0 % en peso de los otros poliolésteres C),
 de 0 al 10 % en peso, en particular el 0 % en peso de poliolésteres D),
 de 0 al 15 % en peso de agentes ignífugos E),
 del 1 al 30 % en peso de agentes expansivos F),
 del 0,05 al 3 % en peso de catalizadores G),
 del 0,01 al 5 % en peso de coadyuvantes y/o aditivos H).

10 Los materiales esponjados duros de poliuretano se producen de forma ventajosa según el procedimiento de una etapa, por ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o baja presión en herramientas de moldeo abiertas o cerradas, por ejemplo herramientas de moldeo metálicas. También es habitual la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre carriles de cinta adecuados para la generación de paneles.

15 Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 15 a 90 °C, preferentemente de 20 a 60 °C y en particular de 20 a 35 °C y se introducen en la herramienta de moldeo abierta o cerrada dado el caso con presión aumentada o se aplican en una estación de trabajo continua sobre una cinta que recoge la masa de reacción. La mezcla se puede llevar a cabo, tal como ya se ha expuesto, mecánicamente mediante un agitador o un tornillo sin fin de agitación. La temperatura de la herramienta de moldeo asciende de forma apropiada a de 20 a 110 °C, preferentemente de 30 a 70 °C y en particular de 40 a 60 °C.

Los materiales esponjados duros de poliuretano producidos según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una densidad de 15 a 300 g/l, preferentemente de 20 a 100 g/l y en particular de 25 a 60 g/l.

20 Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un polioleteréster con ácido oleico

25 Se dispusieron 250,1 g de glicerina, 2,5 g de imidazol, 1139,7 g de sacarosa así como 750,6 g de ácido oleico a 25 °C en un reactor de 5 l. A continuación se inertizó el mismo con nitrógeno. El reactor se calentó a 130 °C y se dosificaron 2858,1 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 4 h se sometió a vacío durante 60 minutos con vacío completo a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 4945 g de producto.

El polioleteréster obtenido poseía los siguientes parámetros:

30 Número de OH: 416,3 mg KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 7210 mPas
 Índice de acidez: 0,08 mg KOH/g
 Contenido de agua: 0,016 %

Ejemplo 2

Preparación de un polioleteréster con éster de metilo de ácido oleico

35 Se dispusieron 995,2 g de glicerina, 2,5 g de imidazol, 422,8 g de sacarosa así como 676,1 g de éster de metilo de ácido oleico a 25 °C en un reactor de 5 l. A continuación se inertizó el mismo con nitrógeno. El reactor se calentó a 130 °C y se dosificaron 2903,4 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 3 h se sometió a vacío durante 60 minutos con vacío completo a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 4904,1 g de producto.

El polioleteréster obtenido poseía los siguientes parámetros:

40 Número de OH: 464,5 mg KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 783 mPas
 Índice de acidez: 0,11 mg KOH/g
 Contenido de agua: 0,02 %

Ejemplo comparativo 1

45 A partir de

55,65 partes en peso de un alcohol de poliéter 1 con un número de hidroxilo de 490 mg KOH/g basado en óxido de

5 propileno y mezcla de azúcar y glicerina como iniciador, 6 partes en peso de un alcohol de poliéter 2 con un número de hidroxilo de 750 mg KOH/g basado en óxido de propileno y etilendiamina como iniciador, 20 partes en peso de aceite de ricino, 15 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), 2 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,5 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 partes en peso de agua se preparó mediante mezcla un componente de polioliol.

10 El componente de polioliol es estable a 20 °C. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 129. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m³.

Ejemplo comparativo 2

Con respecto al componente de polioliol del ejemplo comparativo 1 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de alcohol de poliéter 1 y agua:

15 54,0 partes en peso del alcohol de poliéter 1 y
2,5 partes en peso de agua.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioliol. El componente de polioliol a T = 20 °C no era estable y se separó en dos fases.

Ejemplo comparativo 3

20 Con respecto al componente de polioliol del ejemplo comparativo 1 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de alcohol de poliéter 1 y fosfato de tris-2-cloroisopropilo:

60,65 partes en peso del alcohol de poliéter 1 y
10 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo.

25 Mediante mezcla se preparó un componente de polioliol. El componente de polioliol a T = 20 °C no era estable y se separó en dos fases.

Ejemplo comparativo 4

En el componente de polioliol del ejemplo comparativo 1 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de alcohol de poliéter 1 y alcohol de poliéter 2:

30 60,65 partes en peso del alcohol de poliéter 1 y
0 partes en peso del alcohol de poliéter 2.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioliol. El componente de polioliol a T = 20 °C no era estable y se separó en dos fases.

Ejemplo comparativo 5

A partir de

35 56,15 partes en peso de un alcohol de poliéter 1, 6 partes en peso del alcohol de poliéter 2, 20 partes en peso de un alcohol de poliéter 3 con un número de hidroxilo de 400 mg KOH/g basado en óxido de propileno y glicerina como iniciador, 15 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo, 1,8 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,2 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 partes en peso de agua se preparó mediante mezcla un componente de polioliol.

45 El componente de polioliol era estable a 20 °C. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m³.

Ejemplo comparativo 6

Con respecto al componente de polioliol del ejemplo comparativo 5 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de alcohol de poliéter 1 y agua:

- 5 54,5 partes en peso del alcohol de poliéter 1 y
 2,5 partes en peso de agua.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioliol. El componente de polioliol es claro a T = 20 °C. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m³.

Ejemplo comparativo 7

Con respecto al componente de polioliol del ejemplo comparativo 5 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de alcohol de poliéter 1 y fosfato de tris-2-cloroisopropilo:

- 15 61,15 partes en peso del alcohol de poliéter 1 y
 10 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioliol. El componente de polioliol era turbio a T = 20 °C. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m³.

Ejemplo comparativo 8

Con respecto al componente de polioliol del ejemplo comparativo 1 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de alcohol de poliéter 1 y alcohol de poliéter 2:

- 25 60,65 partes en peso del alcohol de poliéter 1 y
 0 partes en peso del alcohol de poliéter 2.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioliol. El componente de polioliol a T = 20 °C no es estable y se separa en dos fases.

Ejemplo 3

A partir de

- 30 75,65 partes en peso del polioleteréster 1 del ejemplo 1 con un número de hidroxilo de 416 mg KOH/g basado en óxido de propileno y una mezcla de azúcar, glicerina y ácido oleico como iniciador, 6 partes en peso del alcohol de poliéter 2, 15 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo, 2,0 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,5 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 partes en peso de agua se preparó mediante mezcla un componente de polioliol.

- 35 El componente de polioles era estable a 20 °C. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m³.

40 **Ejemplo 4**

Con respecto al componente de polioliol del ejemplo 3 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de polioleteréster 1 y agua:

- 74,0 partes en peso del polioleteréster 1 y
 2,5 partes en peso de agua.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioli. El componente de polioli era claro a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m^3 .

Ejemplo 5

Con respecto al componente de polioli del ejemplo 3 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de polioleteréster 1 y fosfato de tris-2-cloroisopropilo:

80,65 partes en peso del polioleteréster 1 y
10 10 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioli. El componente de polioli era claro a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m^3 .

Ejemplo 6

Con respecto al componente de polioli del ejemplo 3 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de polioleteréster 1 y alcohol de poliéter 2:

81,65 partes en peso del polioleteréster 1 y
20 0 partes en peso del alcohol de poliéter 2.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioli. El componente de polioli era claro a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m^3 .

Ejemplo 7

A partir de

75,65 partes en peso del polioleteréster 2 del ejemplo 2 con un número de hidroxilo de 465 mg KOH/g basado en óxido de propileno y una mezcla de azúcar, glicerina y ácido oleico como iniciador, 6 partes en peso del alcohol de poliéter 2, 15 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo, 2,0 partes en peso de estabilizante de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la empresa Goldschmidt), 0,5 partes en peso de una solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol y 0,85 partes en peso de agua se preparó mediante mezcla un componente de polioli.

El componente de polioles era estable a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m^3 .

Ejemplo 8

Con respecto al componente de polioli del ejemplo 7 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de polioleteréster 2 y agua:

74,0 partes en peso del polioleteréster 2 y
2,5 partes en peso de agua.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioli. El componente de polioli era claro a $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m^3 .

Ejemplo 9

Con respecto al componente de polioli del ejemplo 7 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de polioleteréster 2 y fosfato de tris-2-cloroisopropilo:

- 5 80,65 partes en peso del polioleteréster 2 y
 10 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioli. El componente de polioli era claro a T = 20 °C. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 30,9 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m³.

Ejemplo 10

Con respecto al componente de polioli del ejemplo 7 se modificaron del siguiente modo las cantidades de uso de polioleteréster 2 y alcohol de poliéter 2:

- 15 81,65 partes en peso del polioleteréster 2 y
 0 partes en peso del alcohol de poliéter 2.

Mediante mezcla se preparó un componente de polioli. El componente de polioli era claro a T = 20 °C. Este se hizo reaccionar con un MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de BASF SE) en presencia de n-pentano (7,5 partes en peso), dimetilciclohexilamina y agua con un índice de isocianato de 116. Se seleccionaron las cantidades de dimetilciclohexilamina y agua de tal manera que el tiempo de fraguado ascendió a 53 segundos y la espuma resultante presentaba una densidad de 38 kg/m³.

Curado

El curado se estableció con el ensayo de perno. Para esto se introdujo a presión 2,5; 3; 4; 5; 6 y 7 minutos después de la mezcla de los componentes en un vaso de poliestireno un perno de acero con una calota esférica de 10 mm de radio con una máquina de ensayo de tracción/compresión con 10 mm de profundidad en el hongo de espuma producido. La fuerza máxima requerida en N es una medida del curado del material esponjado. Está indicando el valor medio de las fuerzas máximas después de 3, 4 y 5 minutos.

Solubilidad de pentano

Se determinó la solubilidad de pentano al añadirse paso a paso pentano al componente que se iba a medir. En exactamente 100 g del componente que se iba a examinar se añadió, en función de la solubilidad de pentano esperada, pentano y se mezcló. Si la mezcla no era turbia ni era bifásica se tenía que añadir pentano adicional y se tenía que mezclar de nuevo.

Si la mezcla era bifásica, se dejó reposar abierto el vaso a temperatura ambiente hasta que se hubiera evaporado el exceso de pentano y la solución restante fuera clara y después se comprobó el peso de la cantidad disuelta de pentano.

Con un enturbiamiento se cerró el vaso y se dejó reposar a temperatura ambiente hasta que se hubieran formado dos fases. Después se produjo la evaporación y la comprobación del peso.

Los resultados de los ensayos están resumidos en las Tablas 1 a 4.

Tabla 1: ejemplos comparativos 1 a 4

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Poliéter 1	55,65	54	60,65	61,65
Poliéter 2	6	6	6	
TCP	15	15	10	15

ES 2 717 880 T3

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Estabilizante de espuma que contiene silicona	2	2	2	2
Aceite de ricino	20	20	20	20
Solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	0,85	2,5	0,85	0,85
Estabilidad de fases	Claro	Separación de fases	Separación de fases	Separación de fases
Tiempo de fraguado [s]	53			
Densidad aparente [kg/m ³]	38			
Valor medio del curado de 3, 4, 5 min [N]	81,1			
Viscosidad [mPas]	3300			
Solubilidad de pentano [%]	7			

Tabla 2: ejemplos comparativos 5 a 8

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Poliéter 1	56,15	54,5	61,15	62,15
Poliéter 2	6	6	6	
TCPP	15	15	10	15
Estabilizante de espuma que contiene silicona	1,8	1,8	1,8	1,8
Poliéter 3	20	20	20	20
Solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol	0,2	0,2	0,2	0,2
Agua	0,85	2,5	0,85	0,85
Estabilidad de fases	Turbio	Claro	Turbio	Separación de fases
Tiempo de fraguado [s]	53	53		
Densidad aparente [kg/m ³]	38	38		
Valor medio del curado de 3, 4, 5 min [N]	77,3	74,2		

ES 2 717 880 T3

	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8
Viscosidad [mPas]	3000	2260	3850	
Solubilidad de pentano [%]	4,5	4,5	4,2	

Tabla 3: ejemplos de acuerdo con la invención 3 a 6

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Polioléteréster 1	75,65	74,0	80,65	81,65
Poliéter 2	6	6	6	
TCP	15	15	10	15
Estabilizante de espuma que contiene silicona	2	2	2	2
Solución al 50% en peso de acetato de potasio en etilenglicol	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	0,85	2,5	0,85	0,85
Estabilidad de fases	Claro	Claro	Claro	Claro
Tiempo de fraguado [s]	53	53	53	54
Densidad aparente [kg/m ³]	38	38	38	38,2
Valor medio del curado de 3, 4, 5 min [N]	90,9	91,4	92,9	88,3
Viscosidad [mPas]	4640	3950	4950	4200
Solubilidad de pentano	20,1	18,5	19,1	19,0

Polioléteréster 1 de

Azúcar 22,8 % en peso

Glicerina 5,0 % en peso

Ácido oleico 15,0 % en peso

PO 57,2 % en peso

5

Valor de hidroxilo: 416 mg KOH/g (DIN 53240)

Viscosidad (T = 25 °C): 7210 mPas (DIN 53018)

Tabla 4: ejemplos de acuerdo con la invención 7 a 10

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Polioléster 2	75,7	74,0	80,65	81,65
Poliéter 2	6	6	6	
T CPP	15	15	10	15
Estabilizante de espuma que contiene silicona	2	2	2	2
Solución al 50 % en peso de acetato de potasio en etilenglicol	0,5	0,5	0,5	0,5
Agua	0,85	2,5	0,85	0,85
Estabilidad de fases	Claro	Claro	Claro	Claro
Tiempo de fraguado [s]	53	53	53	54
Densidad aparente [kg/m ³]	38	38	38	38,2
Valor medio del curado de 3, 4, 5 min [N]	82,5	80,7	84,1	77,3
Viscosidad [mPas]	950	640	1080	860
Solubilidad de pentano	16,3	15,6	16,1	15

Polioléster 2 de

Azúcar 8,46 % en peso

Glicerina 19,9 % en peso

Éster de metilo de ácido oleico 13,5 % en peso

PO 58,07 % en peso

Valor de hidroxilo: 464,5 mg KOH/g (DIN 53240)

Viscosidad (T = 25 °C): 783 mPas (DIN 53018)

5 Los resultados de los ejemplos comparativos en las Tablas 1 y 2 muestran que los sistemas convencionales descritos son críticos con respecto a huecos de mezcla. Incluso cambios menores de la composición conducen a la separación de fases (ejemplos comparativos 2, 3, 4 y 8). Los ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 8 con los correspondientes cambios de la composición de los componentes de polioli presentan todos estabilidad de fase.

10 Además, todos los ejemplos de acuerdo con la invención presentan muy buenas solubilidades de pentano (todas >15 %) que se encuentran claramente por encima de las solubilidades de pentano de los ejemplos comparativos (4,2 al 7 %). Una alta solubilidad de pentano es pertinente para muchas aplicaciones.

Además, los poliésteres empleados en los Ejemplos 3 a 6, 7 y 9 conducen a un endurecimiento mejorado. Además con el empleo del polioléster 2 (Ejemplos 7 a 10) se obtienen viscosidades menores, lo que es ventajoso para el procesamiento en determinadas máquinas de procesamiento.

REIVINDICACIONES

1. Materiales esponjados duros de poliuretano que se pueden obtener mediante la reacción de

- A) poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados o mezclas de los mismos,
- B) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de
- 5 C) dado el caso otros poliolésteres,
- D) dado el caso polietereolpolioles,
- E) dado el caso agentes ignífugos,
- F) uno o varios agentes expansivos,
- G) catalizadores y
- 10 H) dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos,

caracterizados por que el componente B) contiene el producto de reacción de

- a1) del 15 al 40 % en peso de uno o varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,
- a2) del 2 al 30 % en peso de uno o varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácidos grasos,
- a3) del 35 al 70 % en peso de u óxido de propileno.

15 2. Materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** los polioles o las poliaminas del componente a1) están seleccionados del grupo compuesto por azúcares, pentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano, glicerina, tolulendiamina, etilendiamina, etilenglicol, propilenglicol y agua.

3. Materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizados por que** el componente a1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa.

20 4. Materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizados por que** el componente contiene a2) contiene ácido oleico o un derivado de ácido oleico.

5. Materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados por que** el componente B) presenta un número de OH de 200 a 700 mg KOH/g.

25 6. Materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** el componente B) presenta una funcionalidad de 2,5 a 8.

7. Materiales esponjados duros de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados por que** el componente D) es una etilendiamina propoxilada.

8. Material esponjado duro de poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el componente D) es un poliol propoxilado a base de una mezcla de glicerina y sacarosa.

30 9. Procedimiento para la producción de materiales esponjados duros de poliuretano mediante reacción de

- A) poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados o mezclas de los mismos,
- B) uno o varios polioleterésteres,
- C) dado el caso otros poliolésteres,
- D) dado el caso polietereolpolioles,
- 35 E) dado el caso agentes ignífugos,
- F) uno o varios agentes expansivos,
- G) catalizadores y
- H) dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos,

caracterizado por que el componente B) contiene el producto de reacción de

- a1) del 15 al 40 % en peso de uno o varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,
- a2) del 2 al 30 % en peso de uno o varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácidos grasos,
- a3) del 35 al 70 % en peso de óxido de propileno.

10. Mezcla de poliol que contiene como componentes

- B) uno o varios polioleterésteres,
- 45 C) dado el caso otros poliolésteres,
- D) dado el caso poliolésteres,

- E) dado el caso agentes ignífugos y
- F) uno o varios agentes expansivos,
- G) catalizadores y
- H) dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos,

5 **caracterizada por que** el componente B) contiene el producto de reacción de

- a1) del 15 al 40 % en peso de uno o varios polioles o poliaminas con una funcionalidad media de 2,5 a 8,
- a2) del 2 al 30 % en peso de uno o varios ácidos grasos y/o monoésteres de ácidos grasos,
- a3) del 35 al 70 % en peso de óxido de propileno.

11. Mezcla de polirol de acuerdo con la reivindicación 10 que contiene

- 10 del 25 al 90 % en peso de los polioleterésteres B),
de 0 al 20 % en peso de los otros poliolésteres C),
de 0 al 35 % en peso de los polioléteres D),
de 0 al 30 % en peso de agentes ignífugos E) y
del 1 al 40 % en peso de agentes expansivos F),
- 15 del 0,01 al 5 % en peso de catalizadores G),
del 0,01 al 10 % en peso de los otros coadyuvantes y/o aditivos H).