

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 633**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/62** (2006.01)

**C08G 18/69** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08L 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2016 PCT/EP2016/052592**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142113**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2016 E 16703163 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3268406**

54 Título: **Componente de polioli para la producción de espumas de poliuretano**

30 Prioridad:

**12.03.2015 EP 15158730**

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

**18.11.2019**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS LICENSING  
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)  
Klybeckstrasse 200  
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**BEISELE, CHRISTIAN;  
BAER, DANIEL y  
CHATARD, CÉLINE**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 731 633 T3

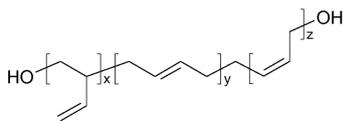
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

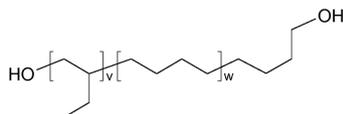
Componente de polioliol para la producción de espumas de poliuretano

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a composiciones de polioliol que en combinación con poliisocianatos adecuados proporcionan espumas de poliuretano (PUR) que ventajosamente se pueden aplicar durante la fabricación de alta tensión (HV) de casquillos de papel impregnado con resina (RIP) para llenar el vacío entre el núcleo del condensador y el aislador hueco exterior (tipo compuesto o porcelana).
- 10 **[0002]** Los núcleos del condensador RIP se fabrican utilizando papel encrespado que se enrolla continuamente mientras se insertan láminas de aluminio para construir una clasificación capacitiva de la intensidad del campo eléctrico. Después del proceso de bobinado, el núcleo se impregna con resina epoxi al vacío y calor. El núcleo sólido se mecaniza después para completar el tamaño final. Por lo general, un casquillo RIP tiene un compuesto externo o aislante de porcelana y la brecha entre el núcleo del condensador, el compuesto externo o aislante de porcelana se
- 15 llena con espuma, generalmente espuma PUR.  
Los requisitos que debe cumplir una espuma PUR que puede aplicarse convenientemente como material de relleno para los casquillos RIP son versátiles.
- 20 **[0003]** Las composiciones espumables generalmente constan de dos componentes, un componente polioliol y un componente de poliisocianato, que se mezclan poco antes de la aplicación, es decir poco antes de la generación de la espuma PUR. Dado que el componente de polioliol contiene frecuentemente varios polioles así como diversos aditivos (dispersos), estas mezclas tienden a menudo a la precipitación de componentes sólidos o separación. Por lo tanto, la estabilidad de almacenamiento del componente de polioliol es un factor importante.
- 25 **[0004]** Además, la composición espumable debe garantizar un tiempo suficientemente largo tiempo de empleo útil para permitir el llenado de grandes casquillos de tensión ultra-alta (UV), es decir, la viscosidad de la composición debería aumentar sólo moderadamente tras la mezcla de los componentes. La vida útil generalmente se especifica como el período de tiempo a partir de la fusión del polioliol y el componente de isocianato, incluidos los aditivos, hasta que la viscosidad alcance los 15 Pa·s y debe ser de >90 minutos para el uso previsto.
- 30 **[0005]** Con el fin de soportar grandes diferencias de temperatura, es necesario que la espuma PUR curado exhibe una flexibilidad sustancial a baja temperatura. Por lo tanto, la temperatura de transición vítrea  $T_g$  debería ser bastante baja:  $T_g < -50^\circ\text{C}$ .
- 35 **[0006]** Lo más importante para un material aislante que se utiliza en los casquillos de alta tensión son las propiedades dieléctricas. En consecuencia, el objetivo para la pérdida dieléctrica es  $\tan \delta < 5\%$  (RT) y  $\tan \delta < 15\%$  ( $100^\circ\text{C}$ ), respectivamente.
- 40 **[0007]** El documento US 4,752,626 describe una espuma de uretano de alta resiliencia que tiene un conjunto de baja compresión en una amplia gama de índices de isocianato para uso en relleno de huecos pequeños en piezas de espuma integradas.  
Los pequeños huecos formados en el proceso de moldeo de las piezas de espuma integradas pueden llenarse sin la penetración de líquidos espumosos en las células de espuma existentes. Además, las espumas resultantes tienen valores de ajuste de compresión muy bajos en un amplio rango de índice de isocianato.
- 45 El sistema de espumación según el documento US 4,752,626 está compuesto por un componente de poliisocianato tixotrópico y un componente de polioliol tixotrópico que es una mezcla de un polioliol poliolefinico y un polioliol polialquilquileno en una relación en peso entre 95/5 y 50/50, La tixotropía se obtiene mediante la adición de sorbitol de benzal a los componentes respectivos. Si bien esta espuma PUR es adecuada para rellenar pequeños huecos formados en el proceso de moldeo de piezas de espuma automotriz, la aplicación en capacitores de alta tensión requiere demandas más estrictas con respecto a la vida útil, la flexibilidad a baja temperatura y el rendimiento eléctrico.
- 50 **[0008]** Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición espumable que consiste en un componente estable al almacenamiento polioliol y un componente de poliisocianato que asegura un tiempo suficientemente largo tiempo de empleo útil, flexibilidad a baja temperatura, baja pérdida dieléctrica y una compatibilidad satisfactoria de los componentes durante la cura.
- 55 **[0009]** Ahora se ha encontrado que estas propiedades se pueden conseguir mediante el uso de una composición específica (A) como componente de polioliol que comprende
- 60 (a1) un poliéter polioliol,  
(a2) un polibutadieno o poliisopreno terminado en hidroxilo y  
(a3) un poliéster polioliol obtenible por epoxidación de un éster de ácido graso insaturado y posterior reacción de apertura de anillo con un compuesto que contiene hidrógeno activo.
- 65

- 5 **[0010]** Los polioles de poliéter como componente (a1) se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de un iniciador con óxidos de alquileo, por ejemplo, con óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o tetrahidrofuirano. Los iniciadores aquí son todos aquellos usualmente adecuados para la preparación de polioles de poliéter que tienen una funcionalidad de 2 o 3, por ejemplo, agua, compuestos polihidroxi alifáticos, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tienen 2 o 3 grupos hidroxilo, tales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiolos, hexanodiolos, octanodiolos, dihidroxibencenos o bisfenoles, por ejemplo, bisfenol A, trimetilolpropano o aminas (véase Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie (Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann), 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980, páginas 31 - 38, 304 y 305).
- 10 **[0011]** Las sustancias que son particularmente adecuadas como constituyentes (a1) de las composiciones de acuerdo con la invención son poliéter-polioles basados en óxido de etileno y poliéter-polioles basados en óxido de propileno, y también los correspondientes copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno que pueden ser copolímeros aleatorios o de bloques. La proporción de óxido de etileno a óxido de propileno en estos copolímeros puede variar dentro de amplios límites. Así, por ejemplo, es posible que solo el hidroxilo terminal de los poliéter-polioles reaccione con óxido de etileno (enmascaramiento final).
- 15 El peso molecular  $M_w$  de los poliéter-polioles a base de polietileno y/o polipropileno es preferiblemente de 100 a 2000 g/mol, más preferiblemente de 200 a 1000 g/mol y en particular de 300 a 600 g/mol.
- 20 **[0012]** Politetrahidrofuranos que, como los polialquilenglicoles ya definidos anteriormente, son también comercialmente disponibles (por ejemplo POLYMEG® suministrado por LyondellBasell) también se han de señalar.
- [0013]** Preferiblemente, un óxido lineal o ramificado de óxido de polietileno o de polipropileno se aplica como componente (a1) en las composiciones según la invención.
- 25 **[0014]** Los copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno terminados en hidroxilo son particularmente preferidos como componente (a1).
- [0015]** Los polioles de poliolefina de acuerdo con el componente (a2) son conocidos y, en cierta medida, están disponibles comercialmente. El esqueleto polimérico de un poliol de poliolefina es típicamente el producto polimerizado de un monómero olefínico o de un monómero olefínico y un monómero vinilaromático. El monómero olefínico contiene convenientemente 2 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, el monómero olefínico es un dieno que tiene 4 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono. Los monómeros olefínicos más preferidos son butadieno e isopreno, en particular 1,3-butadieno.
- 30 **[0016]** El monómero aromático de vinilo que se pueden copolimerizar con el monómero olefínico es preferiblemente un monómero monovinilaromático como estireno o estireno sustituido con alquilo. El poliol de poliolefina según el componente (a2) puede contener hasta un 50% en peso de monómero vinilaromático polimerizado, por ejemplo, de un 0,01 a un 20,0% en peso y especialmente de un 0 a un 5% en peso.
- 35 **[0017]** En una realización preferida el poliol de poliolefina según el componente (a2) no contiene ningún monómero vinilaromático polimerizado.
- 40 **[0018]** Los polioles de poliolefina adecuados según la invención también pueden ser productos polimerizados completamente o parcialmente hidrogenados de un monómero olefínico o de un monómero olefínico y un monómero aromático de vinilo. La hidrogenación de los polímeros se puede procesar de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo, mediante hidrogenación en presencia de catalizadores como catalizadores de níquel Raney, platino, paladio o metal de transición soluble y catalizadores de titanio como se describe en la Patente de EE.UU. 5,039,755.
- 45 **[0019]** Si el poliol poliolefina se deriva de 1,3-butadieno, el polibutadieno se compone preferiblemente de al menos 15% del producto de adición 1,2.
- 50 **[0020]** Si el poliol poliolefina se deriva de isopreno, el poliisopreno consiste preferiblemente en al menos 80% de producto 1,4-adición.
- 55 **[0021]** El poliol de poliolefina tiene preferiblemente un peso molecular  $M_n$  (promedio en número, medida por permeación de gel GPC cromatografía) de 500 - 20000, más preferiblemente 1000 hasta 15.000 y especialmente preferiblemente 2000-5000.
- 60 **[0022]** El poliol de poliolefina presenta preferentemente una funcionalidad de 1,5 a 3,0 grupos hidroxilo por molécula, más preferiblemente de 01/08 a 02/06 y, en particular 1,9 a 2,5 grupos hidroxilo por molécula.
- [0023]** El poliol de poliolefina es preferiblemente un diol de polidieno, especialmente un diol de poli-1,3-butadieno.
- 65 **[0024]** Los dioles de poli-1,3-butadieno adecuados son los compuestos de fórmula



(1)



(2)

en donde x, y, z, v y w representan los porcentajes de las unidades estructurales y denotan los siguientes rangos:

x = 10-70%,  
 y = 15-70%,  
 z = 10-30%,  
 v = 10-75%,  
 w = 25 - 90%,

con la condición de  $x + y + z = 100\%$  y  $v + w = 100\%$ .

**[0025]** Los polioles de poliolefina de acuerdo con la fórmula (1) y (2) están disponibles comercialmente, por ejemplo, Poly bd® R45 HTLO (suministrado por CRAY VALLEY).

**[0026]** Los polioles de poliéster según el componente (a3) de las composiciones reivindicadas son igualmente conocidos y se describe, por ejemplo, en Polymer Reviews 52 (1), 38-79 (2012).

Los productos de partida para la preparación de dichos poliéster polioles son aceites vegetales que consisten principalmente en triglicéridos en los que los tres grupos hidroxilo de glicerol se han esterificado con ácidos grasos. Estos ácidos grasos pueden ser saturados, es decir, que contienen cadenas alifáticas no reactivas (como ácido esteárico o ácido palmítico), o insaturados, es decir, que contienen cadenas alifáticas que llevan dobles enlaces (como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o ácido ricinoleico). Sin embargo, es esencial que el triglicérido contenga al menos dos dobles enlaces.

Los aceites vegetales se pueden epoxidar de acuerdo con los métodos conocidos per se, por ejemplo, por reacción con ácido peracético formado in situ a partir de la reacción del ácido acético y el peróxido de hidrógeno. Otros métodos adecuados son la epoxidación enzimática de aceites vegetales o la epoxidación por microondas.

**[0027]** La reacción de apertura de anillo del epóxido puede realizarse con diversos compuestos de hidrógeno activo Nu-H, en la que Nu significa hidroxilo, amino, alquilamino, hidroxialquilamino, dialquilamino, di(hidroxialquil)amino, alcoxi, hidroxialcoxi, alquiltio o alcanoiloxi, en presencia de catalizadores ácidos como ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico, ácido fluorobórico, ácido perclórico o ácido fluoroantimónico.

De esta manera, se puede preparar una variedad de polioles de poliéster que se distinguen con respecto al peso molecular, la viscosidad y la funcionalidad.

**[0028]** Los polioles de poliéster preferidos exhiben una funcionalidad (número de grupos hidroxilo por molécula) de 2 - 4, todo en particular 2,5 a 3,5, un índice de hidroxilo medio de los 100 - 300, en particular 150 a 250, un peso equivalente de hidroxilo medio de 200 - 500, en particular 300 - 400, y una viscosidad media (25°C) de 100 - 2500 mPa. s. en particular 200 - 500 mPa. s.

**[0029]** Los polioles de poliéster de este tipo están disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre comercial SOVERMOL®, suministrado por BASF.

**[0030]** Particularmente preferido como componente (a3) es SOVERMOL® 1111, un poliol poliéster ramificado que tiene una funcionalidad de 3,0, un índice de hidroxilo medio de 160, un peso equivalente de hidroxilo medio de 350 y una viscosidad media (25°C) de 500 mPa. s.

**[0031]** El componente de poliol (A) de acuerdo con la invención puede comprender además aditivos habituales adecuados para la tecnología de PUR, por ejemplo, catalizadores, sustancias tensioactivas, agentes de secado, cargas, colorantes, pigmentos, agentes protectores contra la llama, agentes suavizantes, estabilizadores de envejecimiento térmico, agentes tixotrópicos, agentes de expansión y agentes estabilizantes de espuma. Como por ejemplo siliconas y ácidos dicarboxílicos.

**[0032]** Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, aminas terciarias tales como N-metildietanolamina, trietanolamina, dibencilmetilamina o diazabiciclooctano o compuestos orgánicos de estaño tales como laurato de dibutylestaño.

5 **[0033]** Como agentes protectores contra la llama para espumas de PUR por lo general se aplican compuestos de fósforo como fosfato tricesilo o fosfonato dimezilmetano o polioles que contienen halógeno. También se pueden usar retardantes de llama inorgánicos como el óxido de aluminio hidratado, el trióxido de antimonio y el polifosfato de amonio.

10 **[0034]** Los aceites minerales pueden añadirse como agentes suavizantes. Los productos adecuados son, por ejemplo, los aceites vendidos con el nombre comercial NYFLEX® (suministrado por Nynas).

**[0035]** Estabilizadores de envejecimiento térmicos adecuados para el componente de polioliol de acuerdo con la invención son, por ejemplo, glicidiléteres alifáticos como polipropilenglicoldiglicidiléter.

15 **[0036]** El agente tixotrópico preferido está fusionado de sílice, por ejemplo, los productos vendidos bajo el nombre comercial AEROSIL® (suministrado por Evonik).

20 **[0037]** El contenido total de aditivos en el componente de polioliol según la invención es ventajosamente 0 - 30% en peso, preferiblemente 0 - 15% en peso, basado en la composición total.

**[0038]** En casos de muy baja reactividad (tiempo de gel >2 h), se recomienda la adición de un estabilizador de espuma específico.

25 **[0039]** Por consiguiente, una realización adicional de la presente invención es un componente de polioliol (A) que contiene los componentes (a1), (a2) y (a3) como se definió anteriormente y adicionalmente (a4) un copolímero de bloques de polisiloxano-polioxiálquileo.

30 **[0040]** Los copolímeros de bloque de polisiloxano-polioxiálquileo como agentes estabilizantes para espumas PUR se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 6,166,098 y EP-A 936 240, y están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres comerciales TEGOSTAB® (suministrado por Evonik) y DABCO® (suministrado por Air Products).

35 **[0041]** Es particularmente preferido el estabilizador de TEGOSTAB® B 8863 Z.

**[0042]** Las cantidades en las que los componentes (a1), (a2) y (a3) y opcionalmente (a4) se utilizan en el componente polioliol (A) pueden variar dentro de amplios límites.

40 **[0043]** Una composición que comprende, en base al peso de la composición total (incluyendo aditivos),

(a1) 5 - 30%, preferiblemente 7 - 20%, especialmente 8 - 15%, en peso de un poliéter polioliol,  
 (a2) 30 - 70%, preferiblemente 35 - 65%, especialmente 40 - 60% en peso de un polibutadieno o poliisopreno terminado en hidroxilo y  
 (a3) 10 - 50%, preferiblemente 12 - 40%, especialmente 15 - 30%, en peso de un poliéster polioliol obtenible por epoxidación de un éster de ácido graso insaturado y posterior reacción de apertura del anillo con un compuesto que contiene hidrógeno activo,

ha demostrado ser ventajoso.

50 **[0044]** En la producción de una espuma de PUR el componente polioliol (A) que contiene la composición que comprende los componentes (a1), (a2) y (a3) se hace reaccionar con un poliisocianato. Los poliisocianatos que son útiles para producir espumas de PUR de acuerdo con esta invención también son bien conocidos en la técnica y son compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos isocianato por molécula. Se puede emplear cualquiera de tales compuestos o mezclas de los mismos. Los isocianatos pueden ser aromáticos, cicloalifáticos o alifáticos y pueden ser compuestos monoméricos u oligoméricos.

**[0045]** La invención se refiere por lo tanto además a una composición que contiene

60 (A) una composición que comprende los componentes (a1), (a2) y (a3) de acuerdo con la reivindicación 1 y  
 (B) un poliisocianato.

65 **[0046]** Los ejemplos específicos de poliisocianatos adecuados son el dodecano-1,12-diisocianato, 2-etiltetrametileno-1,4-diisocianato, 2-metilpentametileno-1,5-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de isoforona, hexahidrotolueno-2,4-diisocianato, hexaclorocloro, etc. dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato (2,2'-MDI),

difenilmetano-4,4'-diisocianato (4,4'-MDI), difenilmetano-2,4'-diisocianato (2,4'-MDI) y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI en bruto).

Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos se pueden utilizar individualmente o en forma de sus mezclas.

5 **[0047]** Diisocianatos disponibles comercialmente a menudo contienen dímeros (uretdionas), triméricas (triazinas) y los compuestos oligoméricos. En las composiciones de acuerdo con la invención, estas mezclas de monómeros y oligómeros pueden emplearse sin separación de subproductos o purificación.

10 **[0048]** Preferiblemente, un diisocianato de difenilmetano, más preferiblemente de difenilmetano-4,4'-diisocianato o difenilmetano 2,4'-diisocianato, se utiliza para la espuma de PUR de acuerdo con la invención.

**[0049]** En una realización preferida particularmente de la invención se aplica una mezcla de aproximadamente 60% de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo, aproximadamente 20%, 2,4'-diisocianato de metilendifenilo y aproximadamente 20% de diisocianato de metilendifenilo polimérico como componente de isocianato (B).

15 **[0050]** Los PUR preparados a partir de los componentes (A) y (B) de acuerdo con la presente invención, espumados o no espumados, exhiben propiedades excepcionales y pueden ser utilizados en diversas aplicaciones, preferentemente como material de aislamiento en electrotecnología.

20 **[0051]** La invención por lo tanto al uso de una composición que contiene los componentes (A) y (B) como se define anteriormente como material de encapsulación para los componentes eléctricos.

25 **[0052]** Para producir las espumas de PUR de acuerdo con la invención, se hacen reaccionar los componentes (A) y (B) en cantidades tales que la relación de equivalencia de los grupos NCO del componente (B) a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes (a1), (a2) y (a3) son (0,85 - 1,75): 1, preferiblemente (1,0 - 1,3): 1, Si las espumas basadas en isocianato contienen al menos algunos grupos de isocianurato unidos, una relación de dichos componentes de (1,5 - 60): 1, preferiblemente se emplea (3 - 8): 1,

30 **[0053]** En general, se proporciona un agente de soplado durante la reacción de formación de PUR. El agente de soplado puede ser aire, nitrógeno, dióxido de carbono o cualquier otro gas inerte. El agente de expansión también puede ser agua, que reacciona con el isocianato para generar dióxido de carbono in situ, o un hidrocarburo fluorado como el diclorodifluorometano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano,

35 2,2-dicloroetano o similares. Los compuestos orgánicos no fluorados tales como pentano y acetona también pueden emplearse como agentes de expansión. La cantidad de agente de soplado requerida variará de acuerdo con la densidad de la espuma que se desee. Los niveles adecuados de agente de soplado son conocidos por los expertos.

40 **[0054]** La invención además se refiere al uso de la espuma de PUR preparado por el procedimiento descrito anteriormente en la fabricación de casquillos de papel impregnado de resina (RIP) para llenar el hueco entre el núcleo del condensador y el compuesto externo o aislante porcelana.

**[0055]** Otra área de aplicación potencial para la espuma de PUR de acuerdo con la invención es el aislamiento térmico de tuberías que están expuestas a temperaturas y presiones extremas, por ejemplo, las tuberías utilizadas para la explotación de yacimientos de petróleo y gas en las profundidades marinas.

45 **[0056]** Por consiguiente, la invención se refiere además al uso de la espuma PUR preparada por el proceso descrito anteriormente como material aislador para tuberías.

**[0057]** Además, la espuma de PUR preparada por el procedimiento de la invención puede ventajosamente ser aplicada como material de relleno en aisladores compuestos de núcleo hueco.

50 **[0058]** Por lo tanto, el uso de la espuma de PUR preparado por el procedimiento descrito anteriormente en la fabricación de aisladores de núcleo hueco de material compuesto para el llenado del espacio en el tubo de núcleo hueco es otro objeto de la presente invención.

55 **[0059]** La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

### **Ejemplos**

#### **Lista de materias primas usadas**

60 **[0060]**

**BAYGAL® K 55** (suministrado por Bayer):

incolore a copolímero de bloques de óxido de polipropileno/óxido de polietileno trifuncional de color amarillo; viscosidad: ≈ 600 mPas; valor de hidroxilo: 370 - 400 mg KOH/g.

65

**TEGOSTAB® B 8863 Z** (suministrado por Evonik):  
polisiloxano polietermodificado, recomendado como estabilizador de espuma para espumas PUR;

**LUPRANOL® 2095** (suministrado por BASF):  
polieterpoliol trifuncional con grupos terminales hidroxilo primarios; recomendado para la producción de materiales de espuma elástica; viscosidad:  $\approx$  850 mPas; valor de hidroxilo: 35 mg KOH/g (DIN 53240);

**ARALDITE® DY 3601** (suministrado por Huntsman):  
Polipropilenglicoldiglicidiléter, número de epóxido: 2,47 - 2,60 eq/kg (ISO 3001);

**NYFLEX 820** (suministrado por Nynas GmbH):  
hidrocarburos nafténicos líquidos del petróleo, viscosidad: 90 - 110 cSt a 40°C (ASTM 445);

**Poli bd® R45 HTLO** (suministrado por CRAY VALLEY):  
polibutadieno terminado en hidroxilo líquido, viscosidad: 5 Pas a 30°C,  
funcionalidad hidroxilo: 2,5, peso molecular  $M_n$ : 2800 g/mol, contenido de 1,2 vinilo: 20%;

**SOVERMOL® 1111** (suministrado por BASF):  
poliéster éster ramificado, viscosidad: 300 - 700 mPas a 25°C (DIN 53015);

**Pasta UOP L** (suministrada por UOP)  
50% de pasta de un aluminosilicato de potasio, calcio y sodio del tipo zeolita A con un tamaño de poro aproximado de 3Å en aceite de ricino;

**AEROSIL® 200** (suministrado por Evonik)  
sílice pirófila hidrófila con una superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g;

**SUPRASEC® 2447** (suministrado por Huntsman):  
mezcla de isocianato que contiene aproximadamente 60% de diisocianato de 4,4'-metilendifenilo, aproximadamente 20%, diisocianato de 2,4'-metilendifenilo y aproximadamente 20% de metilendifenildiisocianato polimérico;

#### Preparación del componente A

**[0061]** Preparación del componente A para los Ejemplos 1 - 3 (Ex 1 Ex 3) de acuerdo con la invención y los Ejemplos de Referencia 1 - 3 (C1 - C3):

Todos los componentes de cada formulación de acuerdo con la Tabla 1, con la excepción de SUPRASEC® 2447, se colocan en una lata de metal de tamaño suficiente en la proporción dada para dar como resultado 200 g de mezcla de polioli. Luego se prepara la mezcla agitando los componentes a 23°C con un agitador de hélice durante aproximadamente 2 minutos, dando como resultado el componente A.

#### Preparación del componente B:

**[0062]** Como componente B para los Ejemplos 1 - 3 (Ex 1 - Ex. 3) de acuerdo con la invención y los Ejemplos de Referencia 1 - 3 (C1 - C3) se utiliza 100% SUPRASEC® 2447 de Huntsman.

#### Preparación de las mezclas reactivas de los componentes A y B:

**[0063]** Aproximadamente 150 g del componente A y la correspondiente cantidad de componente B de acuerdo con la Tabla 1 se introducen en una lata de metal y luego se mezclan a temperatura ambiente con un agitador de hélice durante 2 min. Luego se usan 80 g de esta mezcla reactiva para producir espuma y el reinicio para producir las placas para la prueba de tan delta como se describe a continuación. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

#### Producción de espuma y juicio de estabilidad de espuma:

**[0064]** 80 g de polioli mezcla/isocianato se introducen en una taza de 200 ml y después se agitó con un pequeño mezclador dispersador de alta cizalladura durante 30 segundos a 2000 rpm. Este cizallamiento con este equipo es suficiente para introducir dicha cantidad de aire para lograr un aumento de volumen de aproximadamente el 30% debido a la formación de espuma. La espuma generada se cura luego a 23°C durante 72 horas. El aspecto de la muestra de espuma curada se verifica a continuación en homogeneidad. El requisito para pasar esta prueba de estabilidad de espuma es no mostrar signos de colapso.

#### Juicio sobre la estabilidad de almacenamiento de la mezcla de polioli:

**[0065]** Se requiere que la mezcla de polioli (componente A) permanezca clara, sin signos de separación durante un período de 1 mes a temperatura ambiente. Una formulación que muestra la incompatibilidad de los componentes normalmente muestra más de una fase después de algún tiempo.

5 **Medida de viscosidad:**

**[0066]** La mezcla de los componentes A y B se somete a medidor de viscosidad de Rheomat y el desarrollo de la viscosidad se registra hasta que se alcanzan los 15 Pas. Se registra el tiempo necesario para lograr 15 pas. La viscosidad se mide según DIN 53019

10

**Medida Tan  $\delta$  y T<sub>g</sub>:**

**[0067]** Es echada la mezcla del componente A y B (sin formación de espuma) en moldes y placas gruesas de 1 y 2 mm son producidos por curado de la mezcla durante 4 horas a 90°C. El tan  $\delta$  se mide luego en las placas de 2 mm de espesor según IEC 60250.

15

La T<sub>g</sub> se mide por DMA en la placa de 1 mm de espesor según IEC 6721-2

**[0068]** Las composiciones según los Ejemplos 1 - 3 proporcionan una combinación de larga vida útil, de baja T<sub>g</sub> (buena flexibilidad a baja temperatura), baja tan delta (un buen rendimiento eléctrico) y la estabilidad de almacenamiento alto, mientras que las composiciones de acuerdo con los ejemplos de referencia 1 - 3 (C1 - C3) no alcanzan la T<sub>g</sub> baja diana de < -50°C y el delta tan bajo requerido de <5% (RT) y <15% (100°C).

20

Tabla 1

25

Composición	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	C1	C2	C3
Componente A/pbw*)						
BAYGAL® K 55	9,50	12,00	10,00	23,00	17,27	21,00
Poli bd® R45 HTLO	45,70	40,10	58,00			
SOVERMOL® 1111	28,60	25,40	16,00		15,50	
TEGOSTAB® B 8863 Z	3,00	3,00			3,00	3,00
LUPRANOL® 2095				70,00	55,85	62,20
ARALDITE® DY 3601	2,00	2,50	2,00	2,00	1,88	2,00
NYFLEX 820	9,50	15,00	9,00		4,20	9,50
UOP L pasta			5,00	5,00		
AEROSIL® 200	1,70	2,00			2,30	2,30
Componente B/pbw*)						
SUPRASEC® 2447	25,00	25,00	22,00	27,00	27,00	24,50
Vida útil a 25°C/min.	135	200	103	378	n.d.	n.d.
Estabilidad de almacenamiento de A	+	+	n.d.**)	+	-	-
T <sub>g</sub> /°C (4h/90°C)	-67	n.d.	-65	-37	n.d.	n.d.
tan $\delta$ a 23°C (50 Hz)	4,0%	n.d.	4,5%	8,0%	n.d.	n.d.
tan $\delta$ a 100°C (50 Hz)	12,3%	n.d.	7,0%	387%	n.d.	n.d.
*) pbw: partes en peso						
**) nd: no determinado						

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende
- 5 (a1) un poliéter poliol,  
(a2) un poliol de poliolefina y  
(a3) un poliéster poliol obtenible por epoxidación de un éster de ácido graso insaturado y posterior reacción de apertura de anillo con un compuesto que contiene hidrógeno activo.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (a1) un óxido de polietileno u óxido de polipropileno lineal o ramificado.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende como componente (a1) un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno terminado en hidroxilo.
- 15 4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende como componente (a2) un poliol de 1,3-butadieno o poliol de poliisopreno
5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende como componente (a3) un poliéster poliol obtenible a partir de un aceite vegetal como éster de ácido graso insaturado.
- 20 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene adicionalmente (a4) un copolímero de bloque de polisiloxano-polioxilquileno.
- 25 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, basado en el peso de la composición total,  
(a1) 5 - 30% en peso de un poliéter poliol,  
(a2) 30 - 70% en peso de un polibutadieno o poliisopreno terminado en hidroxilo y  
(a3) 10 - 50% en peso de un poliéster poliol obtenible por epoxidación de un éster de ácido graso insaturado y posterior reacción de apertura de anillo con un compuesto que contiene hidrógeno activo.
- 30 8. Una composición que contiene  
(A) una composición que comprende los componentes (a1), (a2) y (a3) de acuerdo con la reivindicación 1 y  
(B) un poliisocianato.
- 35 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, que contiene como componente B un diisocianato de difenilmetano.
- 40 10. Uso de una composición según la reivindicación 8 como material de encapsulación para componentes eléctricos.
11. Un proceso para producir una espuma PUR por reacción.  
(A) un componente de poliol que contiene una composición de acuerdo con la reivindicación 1 con  
(B) un poliisocianato
- 45 en presencia de un agente espumante.
12. Uso de la espuma PUR preparada por el proceso de acuerdo con la reivindicación 11 en la fabricación de bujes de papel impregnado con resina (RIP) para llenar el espacio entre el núcleo del condensador y el aislante compuesto externo.
- 50 13. Uso de la espuma PUR preparada por el proceso de acuerdo con la reivindicación 11 como material aislante para tuberías.
- 55 14. Uso de la espuma PUR preparada por el proceso de acuerdo con la reivindicación 11 en la fabricación de compuesto de núcleo hueco aislante para rellenar el espacio en el tubo de núcleo hueco.
- 60
- 65