(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 753 304**

(51) Int. CI.:

C08G 18/48	(2006.01)	***C08G 18/09***	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)	***C08G 101/00***	(2006.01)
C08G 18/18	(2006.01)		
C08G 18/22	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08K 5/521	(2006.01)		
C08G 18/50	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 18/16	(2006.01)		
C08G 18/20	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2015 PCT/EP2015/050948**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110404**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2015 E 15700710 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3097132**

(54) Título: **Procedimiento para fabricar espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas**

(30) Prioridad:

22.01.2014 EP 14152114

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2020

(73) Titular/es:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US

(72) Inventor/es:

DEDECKER, KRISTOF;
BINAGHI, LUCA y
CORIO, MAURO

(74) Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas

Esta invención se refiere a procedimientos para la preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas que tienen retardancia al fuego mejorada, a espumas preparadas de ese modo y a composiciones útiles en dichos procedimientos.

En general, las espumas de poliuretano y poliisocianurato modificado con uretano rígidas se preparan haciendo reaccionar un poliisocianato con compuestos reactivos con isocianato (normalmente un poliol) en presencia de un agente de expansión, tensioactivos y catalizadores.

Los polioles normalmente usados en la producción de espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas contienen de 2 a 8 grupos hidroxilo reactivos y tienen pesos moleculares promedio de desde 200 hasta 1500. Las dos clases principales de polioles son poliéteres polioles y poliésteres polioles.

La fabricación de poliéteres polioles implica la poliadición de éteres cíclicos a un iniciador polifuncional en presencia de un catalizador. Se usan dos éteres cíclicos comerciales en la fabricación de poliéteres polioles: óxido de etileno y óxido de propileno. De éstos, el óxido de propileno es el más significativo. El óxido de etileno puede usarse junto con el óxido de propileno para producir una variedad de estructuras de poliol en copolímero: como un agente de ocupación de terminaciones (o extremo), como un bloque en la cadena polimérica, como un 'copolímero aleatorio', formado mediante la polimerización de óxido de etileno y óxido de propileno juntos, como una combinación de dos o más de las estructuras anteriores.

Por razones de mala compatibilidad con el poliisocianato y debido a su excesiva reactividad, de manera general poliéteres polioles basados en óxido de etileno no se usan habitualmente en la producción de espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas. Los polioles usados en dichas espumas son predominantemente poliéteres polioles basados en óxido de propileno, ya que la reactividad del sistema más controlable y la mejor compatibilidad con el poliisocianato proporcionan una calidad de espuma mejorada y un procesamiento de espuma más fácil cuando se usan tales polioles. Por esta razón, los poliéteres polioles que comprenden óxido de etileno, si se emplean del todo, se usan por lo general como un bloque de óxido de etileno interno o en una menor cantidad como un constituyente secundario del componente de poliol.

Las espumas de poliuretano y poliisocianurato modificado con uretano rígidas se usan principalmente en la construcción para aislamiento, tal como chapas para paredes y techos, tuberías preaisladas, espuma en aerosol para aplicación *in-situ*, espuma de un componente (OCF, por sus siglas en inglés *one-component froth*) como selladores y como paneles de materiales compuestos prefabricados. Si bien los edificios bien aislados son ambientalmente mejores debido a la conservación de energía, a menudo se requiere mejorar la retardancia al fuego de dichas espumas para cumplir con la legislación de seguridad contra incendios. El agente de expansión en las mismas también afecta al comportamiento al fuego, especialmente el uso de hidrocarburos altamente inflamables, tales como n-, iso- y ciclopentano.

Se han desarrollado diversos métodos que otorgan retardancia al fuego a las espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano.

Los retardadores de llama (por ejemplo, retardadores de llama de bromo y fósforo) se añaden a la formulación de espuma para lograr unos estándares de comportamiento al fuego específicos. Los retardadores de llama pueden aumentar significativamente el coste del sistema, algunos de ellos son ambientalmente cuestionables a largo plazo y a menudo tienen un efecto negativo sobre las propiedades físicas tales como la resistencia a la compresión. Además, los retardadores de llama bromados generan humo que conduce a una categoría de humo más baja en una prueba de fuego tal como SBI. Por todas las razones anteriores, existe la necesidad de reducir la cantidad de retardadores de llama, especialmente retardadores de llama bromados. Especialmente, para espumas de poliuretano expandidas con hidrocarburos se necesitan generalmente cantidades bastante altas de retardadores de llama (hasta el 60% en peso).

Una solución potencial para mejorar la retardancia al fuego de espumas de poliuretano rígidas se proporciona en el documento DE 10124333 usando del 15 al 45% en peso basado en el componente de poliol de poliéteres polioles principalmente etoxilados. Sin embargo, los poliéteres polioles etoxilados son difíciles de manipular en espumas de aislamiento. Proporcionan una presión excesiva que conduce a largos tiempos de desmoldeo, tienden a resultar en divisiones de espuma y células abiertas, y sus características de flujo generalmente resultan en un procesamiento difícil.

Se conoce también (véanse, por ejemplo, los documentos US 4209609, US 4562290, US 4904707, US 5112876, US 4469822) el uso, en la producción de espumas de poliuretano, de poliéteres polioles con altos índices de hidroxilo (en general de 400 a 630 mg de KOH/g) producidos mediante la reacción secuencial de tolilendiamina con óxido de etileno y luego óxido de propileno, siendo el óxido de propileno normalmente la mayor proporción de óxido de

alquileno usado para preparar el poliéter poliol. Las ventajas incluyen, en particular, una viscosidad reducida, un bajo coeficiente de conductividad térmica, resistencia de llama favorable y buena tenacidad. Sin embargo, para obtener la clasificación de fuego requerida, todavía se necesitan retardadores de fuego que contienen bromo (véanse, por ejemplo, los documentos US 5223549, US 5030758, US 5141968).

El documento US 4970018 da a conocer una composición de poliol y el uso de la misma en la preparación de una espuma de poliuretano rígida. Más particularmente, la composición de poliol es una mezcla que comprende (a) un aducto obtenido haciendo reaccionar de manera secuencial 2,4- y/o 2,6-toluendiamina con desde 3 hasta 5 moles de óxido de etileno y luego con desde 1 hasta 5,1 moles de óxido de propileno, siendo el número total de moles de óxido de etileno más óxido de propileno al menos 5 y no más de 8,1, y (b) un aducto obtenido haciendo reaccionar de manera secuencial 2,3- y/o 3,4-toluendiamina con desde 1 hasta 5 moles de óxido de etileno y luego con desde 1 hasta 6 moles de óxido de propileno, siendo el número total de moles de óxido de etileno más óxido de propileno al menos 5 y no más de 9, siendo la razón en peso del componente (a) con respecto al componente (b) desde 35:65 hasta 70:30.

El documento US 2009306238 da a conocer un método para la producción de espumas de poliuretano rígidas mediante la reacción de a) poliisocianatos con b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con grupos isocianato, en presencia de c) agentes espumantes. Los compuestos reactivos con isocianato contienen al menos un poliéter alcohol bi) que puede producirse mediante la reacción de aminas aromáticas con óxido de etileno y óxido de propileno, en donde en una primera etapa del método, se añaden en primer lugar óxido de propileno y luego óxido de etileno, o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno, y en una segunda etapa del método, se añade la cantidad restante de óxido de propileno usando un catalizador básico.

El documento EP0356814 da a conocer un método para la preparación de poliéteres polioles que tienen índices de OH de aproximadamente 300 a aproximadamente 630 (preferiblemente desde 400 hasta 560) basándose en di- y/o poliaminas aromáticas y su uso en materiales sintéticos de poliuretano y poliisocianato.

El documento EP 1205501 da a conocer un procedimiento para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígida que tiene propiedades de aislamiento térmico mejoradas, comprendiendo dicho método la etapa de hacer reaccionar un poliisocianato orgánico con un componente reactivo con isocianato polifuncional en presencia de al menos un agente de expansión caracterizado por que las células de la espuma se comprimen durante la producción de la espuma.

El documento EP2650318 da a conocer un método para producir un poliéter poliol que tiene una baja viscosidad y un ligero olor, mediante el cual cuando se produce una resina sintética de espuma rígida, pueden obtenerse una buena resistencia y retardancia de llama. Un método para producir un poliéter poliol, que comprende la adición de apertura de anillo de un óxido de alquileno a un iniciador obtenible haciendo reaccionar un fenol, un aldehído y una alcanolamina, y que comprende una primera etapa de adición de apertura de anillo de al menos un miembro seleccionado de óxido de propileno y óxido de butileno al iniciador en ausencia de un catalizador, y una segunda etapa de adición de apertura de anillo de un óxido de alquileno del cual al menos una parte es óxido de etileno, a un producto de reacción de la primera etapa, en presencia de un catalizador, en el que la proporción de óxido de etileno en la cantidad total del óxido de alquileno que va a añadirse al iniciador, es desde el 5 hasta el 95% en moles.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una espuma de aislamiento de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano resistente al fuego con buenas propiedades de espuma y buenas características de procesamiento con una mínima cantidad de retardador de llama.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar sistemas de espuma de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígida con buenas propiedades de espuma y buenas características de procesamiento que pasen la prueba DIN 4102 (proporcionando un pase B2 (<15 cm)) sin usar retardadores de fuego que contienen bromo.

Según la presente invención, se ha identificado que el uso de poliéteres polioles etoxilados con un extremo de óxido de propileno ofrece la mejor solución a los problemas identificados anteriormente.

Dado que estos poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno tienen una reactividad más adecuada, pueden incorporarse mucho más fácilmente en una formulación de espuma de aislamiento y sorprendentemente proporcionan propiedades ignífugas similares tal como los poliéteres polioles completamente etoxilados.

Además, usando estos poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno, se satisface la necesidad del uso reducido del retardador de llama sin el deterioro de las propiedades ignífugas, reduciendo el coste y limitando los potenciales problemas ambientales relacionados con algunos retardadores de llama.

Cuando se usa en la preparación de espumas de poliisocianurato modificado con uretano rígidas, el uso de dichos poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno proporciona ventajas adicionales sobre el uso de

poliésteres polioles, particularmente poliésteres polioles aromáticos, usados frecuentemente como compuesto reactivo con isocianato en la preparación de espumas de poliisocianurato modificado con uretano rígidas, concretamente una adhesión mejorada y una composición más consistente.

La presente invención implica un método para fabricar espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas a partir de poliisocianatos y compuestos reactivos con isocianato polifuncionales en presencia de agentes de expansión, en el que los compuestos reactivos con isocianato polifuncionales comprenden un poliéter poliol que tiene un índice de hidroxilo de entre 50 y 400 mg de KOH/g obtenido haciendo reaccionar un iniciador polifuncional primero con óxido de etileno y posteriormente con óxido de propileno de tal manera que el grado de propoxilación de dicho poliéter poliol está entre 0,33 y 2 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno activo en el iniciador y la razón molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno en dicho poliéter poliol es al menos 2.

Dichos poliéteres polioles se obtienen generalmente mediante un procedimiento de dos etapas: en una primera etapa, hacer reaccionar el iniciador polifuncional con óxido de etileno y en una etapa posterior con óxido de propileno. En la primera etapa, se usa preferiblemente óxido de etileno puro pero también pueden usarse mezclas de óxido de etileno y una pequeña cantidad (en general menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso del óxido de alquileno total usado en dicha primera etapa de reacción) de otro óxido de alquileno tal como óxido de propileno y/u óxido de butileno. En la etapa posterior, se usa preferiblemente sólo óxido de propileno pero pueden usarse de igual modo mezclas de óxido de propileno que contienen una pequeña cantidad (en general menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso del óxido de alquileno total usado en dicha segunda etapa de reacción) de otro óxido de alquileno tal como óxido de etileno y/u óxido de butileno.

Alternativamente, dichos poliéteres polioles también pueden obtenerse haciendo reaccionar el iniciador polifuncional en una etapa con una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Dado que el óxido de etileno es más reactivo que el óxido de propileno, los grupos de óxido de etileno reaccionarán primero con el iniciador y una vez que todo el óxido de etileno se haya consumido, el óxido de propileno reaccionará con el iniciador etoxilado.

El grado de propoxilación de dicho poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno es una característica importante de la presente invención: si es demasiado alto, las propiedades ignífugas se deteriorarán, si es demasiado bajo, la reactividad no se altera suficientemente.

El grado de propoxilación está entre 0,33 y 2 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno activo, preferiblemente entre 0,66 y 1 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno activo en el iniciador.

La cantidad de óxido de etileno en dicho poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno es preferiblemente desde 2 hasta 15 moles de óxido de etileno por átomo de hidrógeno activo, más preferiblemente desde 2,5 hasta 8,5 moles por hidrógeno activo en el iniciador.

La razón molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno en el poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno está preferiblemente entre 2 y 10, más preferiblemente entre 2,5 y 8,5.

En general, la cantidad de óxido de propileno está entre el 15 y el 40% en peso y la cantidad de óxido de etileno entre el 60 y el 85% en peso basándose en el óxido de alquileno total en el poliéter poliol para su uso según la invención. Sin embargo, puede haber realizaciones según la invención fuera de estos intervalos.

La cantidad de óxido de etileno basándose en el poliéter poliol total para su uso en la presente invención está generalmente entre el 60 y el 97% en peso, preferiblemente entre el 65 y el 90% en peso y la cantidad de óxido de propileno generalmente entre el 3 y el 40% en peso y preferiblemente entre el 10 y el 35% en peso basándose en dicho poliéter poliol total.

Cualquier iniciador que contenga desde 2 hasta 8, preferiblemente de 3 a 5 átomos de hidrógeno activos por molécula conocido en la técnica puede usarse para obtener el poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno para su uso en la presente invención. Los iniciadores adecuados incluyen: polioles, por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa; poliaminas, por ejemplo etilendiamina, tolilendiamina (TDA), diaminodifenilmetano (DADPM) y poliaminas de polimetileno y polifenileno; y aminoalcoholes, por ejemplo etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Un iniciador particularmente preparado es glicerol o DADPM.

Las resinas fenol-formaldehído alcoxilada (Novolak) o los poliéteres polioles basados en Mannich no se usan preferiblemente como poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno en la presente invención. Y además, los poliéteres polioles iniciados con TDA no se encuentran entre los poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno preferidos para su uso en la presente invención.

Los poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno para su uso en la presente invención tienen índices de hidroxilo promedio de desde 50 hasta 400 mg de KOH/g , especialmente desde 120 hasta 350 mg de

KOH/g, lo más preferiblemente entre 150 y 300 mg de KOH/g. Otros intervalos preferidos para el índice de hidroxilo son de 75 a 350 mg de KOH/g, de 100 a 300 mg de KOH/g, de 150 a 290 mg de KOH/g, de 160 a 250 mg de KOH/g.

Los poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno particularmente preferidos para su uso en la presente invención son un poliéter poliol iniciado con glicerol con un índice de hidroxilo de 100 a 300 mg de KOH/g que tiene un grado de propoxilación de 0,66 a 1 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno activo y una razón molar de óxido de etileno/óxido de propileno de entre 5 y 8. Otros poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno particularmente preferidos para su uso en la presente invención son un poliéter poliol iniciado con DADPM con un índice de hidroxilo de 100 a 300 mg de KOH/g que tiene un grado de propoxilación de 0,66 a 2 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno activo y una razón molar de óxido de etileno/óxido de propileno de entre 5 y 8.

El poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno para su uso en la presente invención se prepara preferiblemente añadiendo en primer lugar óxido de etileno al iniciador, preferiblemente en una cantidad de 2 a 15, más preferiblemente de 2 a 10 o incluso de 2,5 a 8,5 moles por hidrógeno activo. Después de la reacción de adición del óxido de etileno, se añade óxido de propileno en una cantidad de 0,33 a 2 moles por hidrógeno activo, preferiblemente de 0,66 a 1 moles por hidrógeno activo.

En el procedimiento de la presente invención, sólo puede usarse uno de dichos poliéteres polioles etoxilados con extremo de óxido de propileno o una mezcla de dos o más de tales polioles.

Otros compuestos reactivos con isocianato que van a usarse en el procedimiento de la presente invención además del poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica para la preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas. De particular importancia son polioles y mezclas de polioles que tienen índices de hidroxilo promedio de desde 160 hasta 1000, especialmente desde 200 hasta 800 mg de KOH/g, y funcionalidades de hidroxilo de desde 2 hasta 8, especialmente desde 2 hasta 6. Los polioles adecuados se han descrito completamente en la técnica anterior e incluyen productos de reacción de óxidos de alquileno, por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno, con iniciadores que contienen desde 2 hasta 8 átomos de hidrógeno activos por molécula. Los iniciadores adecuados incluyen: polioles, por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa; poliaminas, por ejemplo etilendiamina, tolilendiamina (TDA), diaminodifenilmetano (DADPM) y poliaminas de polimetileno y polifenileno; y aminoalcoholes, por ejemplo etanolamina y dietanolamina; y mezclas de tales iniciadores. Otros polioles poliméricos adecuados incluyen poliésteres obtenidos mediante la condensación de proporciones apropiadas de glicoles y polioles de mayor funcionalidad con ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos, fragmentos de DMT o digestión de PET mediante glicoles. Todavía polioles poliméricos adicionales incluyen politioéteres, poliamidas, poliésteramidas, policarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos terminados con hidroxilo.

Los compuestos reactivos con isocianato preferidos que van a usarse en la presente invención además del poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno son poliéteres propoxilados con una funcionalidad por encima de 5 y un índice de hidroxilo por encima de 400 mg de KOH/g y poliésteres polioles aromáticos con un índice de hidroxilo por debajo de 350 mg de KOH/g.

Los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con respecto a los grupos isocianato también incluyen cualquier agente de extensión de cadena y agente de entrecruzamiento de bajo peso molecular (por debajo de 400) que pueda usarse simultáneamente. La adición de agentes de extensión de cadena bifuncionales, agentes de entrecruzamiento trifuncionales y de mayor funcionalidad o, si procede, mezclas de los mismos puede resultar ventajosa para modificar las propiedades mecánicas. Como agentes de extensión de cadena y/o agentes de entrecruzamiento, se le da preferencia a las alcanolaminas y, en particular, a dioles y/o trioles que tienen pesos moleculares de menos de 400, preferiblemente desde 60 hasta 300. Los ejemplos de tales compuestos incluyen agua, trietanolamina, etilenglicol, dietilenglicol, trimetilolpropano, glicerol y mezclas de formitol. Preferiblemente, dichos compuestos se usan en cantidades que varían entre 0 y 10 partes en peso basándose en los compuestos reactivos con isocianato totales.

En general, el componente reactivo con isocianato polifuncional total para su uso en la espuma de poliuretano rígida según la presente invención tendrá un índice de hidroxilo de entre 300 y 550 mg de KOH/g y una funcionalidad promedio de entre 2,5 y 5,0. En el caso de espumas de poliisocianurato modificado con uretano rígidas, el componente reactivo con isocianato polifuncional generalmente tiene un índice de hidroxilo de entre 150 y 350 mg de KOH/g y una funcionalidad promedio de entre 2 y 3,5.

Para su uso en espumas de poliuretano rígidas, dicho poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno está presente preferiblemente en una cantidad de entre 5 y 50 partes en peso, más preferiblemente entre 5 y 35 partes en peso o incluso entre 10 y 30 partes en peso o entre 15 y 25 partes en peso de compuestos reactivos con isocianato polifuncionales totales presentes en la formulación de espuma.

Cuando se usa en la espuma de poliisocianurato modificado con uretano rígida, la cantidad de dicho poliéter poliol

etoxilado con extremo de óxido de propileno está preferiblemente entre 20 y 80 partes en peso y lo más preferiblemente entre 30 y 70 partes en peso basándose en los compuestos reactivos con isocianato polifuncionales totales presentes en la formulación de espuma.

Los poliisocianatos orgánicos adecuados para su uso en el procedimiento de la presente invención incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica para la preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas, y en particular los poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de difenilmetano en forma de sus isómeros 2,4', 2,2' y 4,4' y mezclas de los mismos, las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos conocidos en la técnica como MDI "en bruto" o polimérico (poliisocianatos de polimetileno y polifenileno) que tienen una funcionalidad de isocianato mayor de 2, diisocianato de tolueno en forma de sus isómeros 2,4 y 2,6 y mezclas de los mismos, 1,5-naftalendiisocianato y 1,4-diisocianatobenceno. Otros poliisocianatos orgánicos que pueden mencionarse incluyen los diisocianatos alifáticos tales como isoforondiisocianato, 1,6-diisocianatohexano y 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano.

Para obtener la espuma de poliuretano rígida, la reacción entre el poliisocianato y el componente reactivo con isocianato polifuncional se lleva a cabo normalmente a un índice de isocianato de hasta el 240%, preferiblemente a un índice de isocianato de hasta el 180%, lo más preferiblemente a un índice de isocianato de desde el 100 hasta el 160%. Para espumas de poliisocianurato modificado con uretano, dicho índice es mayor, preferiblemente entre el 250 y el 1000%, lo más preferiblemente entre el 350 y el 500%. El término índice de isocianato tal como se usa en la presente invención pretende ser la razón molar de grupos NCO con respecto a los átomos de hidrógeno activos presentes en la formulación de espuma, proporcionado como porcentaje.

Cualquiera de los agentes de expansión físicos conocidos para la producción de una espuma de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígida puede usarse en el procedimiento de la presente invención. Los ejemplos de éstos incluyen dialquil éteres, éteres de cicloalquileno y cetonas, éteres fluorados, clorofluorocarburos, hidrocarburos perfluorados, hidroclorofluorocarburos, hidrofluorocarburos, hidroclorofluoroolefinas, hidrofluoroolefinas y, en particular, hidrocarburos.

Los ejemplos de hidroclorofluorocarburos adecuados incluyen 1-cloro-1,2-difluoroetano, 1-cloro-2,2-difluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano y monoclorodifluorometano.

Los ejemplos de hidrofluorocarburos adecuados incluyen 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC 134a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano, trifluorometano, heptafluoropropano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,1,1,3-tetrafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC 245fa), 1,1,3,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butano (HFC 365mfc), 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-n-butano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC 227ea) y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Los ejemplos de hidro(cloro)fluoroolefinas adecuadas son trans-1-cloro-3,3,3-fluoropropeno (HCFO 1233zd), trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234ze) y 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO 1336mzz).

Los agentes de expansión de hidrocarburos adecuados incluyen hidrocarburos inferiores alifáticos o cíclicos, lineales o ramificados tales como alcanos, alquenos y cicloalcanos, preferiblemente que tienen desde 4 hasta 8 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen n-butano, iso-butano, 2,3-dimetilbutano, ciclobutano, n-pentano, iso-pentano, mezclas de pentano de grado técnico, ciclopentano, metilciclopentano, neopentano, n-hexano, iso-hexano, n-heptano, iso-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, 1-penteno, 2-metilbuteno, 3-metilbuteno, 1-hexeno y cualquier mezcla de los anteriores. Los hidrocarburos preferidos son n-butano, iso-butano, ciclopentano, n-pentano e isopentano y cualquier mezcla de los mismos.

Otros agentes de expansión adecuados son butanol terciario (2-metil-2-propanol), ácido fórmico, dimetoximetano y formiato de metilo.

Generalmente, se usan agua u otros compuestos que desprenden dióxido de carbono junto con los agentes de expansión físicos. Cuando se usa agua como agente de expansión conjunta químico, las cantidades típicas están en el intervalo desde el 0,2 hasta el 5%, preferiblemente desde el 0,5 hasta el 3% en peso basándose en el componente reactivo con isocianato.

La cantidad total de agente de expansión que va a usarse en un sistema de reacción para producir materiales poliméricos celulares se determinará fácilmente por los expertos en la técnica, pero normalmente será de desde el 2 hasta el 25% en peso basándose en los componentes reactivos con isocianato polifuncionales totales.

Los agentes de expansión preferidos son hidrocarburos, hidrofluorocarburos, hidro(cloro)fluoroolefinas y cualquier mezcla de los mismos.

La reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un catalizador que cataliza la reacción de isocianatos con agua y otros compuestos reactivos con isocianato tales como aminas terciarias, compuestos organometálicos (principalmente compuestos de estaño) y sales de ácido carboxílico.

Los ejemplos de catalizadores de uretano adecuados para su uso en la presente invención incluyen dimetilciclohexilamina, trietilamina, pentametilendietilentriamina, tris(dimetilamino-propil)hexahidrotriazina (comercialmente disponible como Jeffcat TR 90 de Huntsman Performance Chemicals), dimetilbencilamina (comercialmente disponible como Jeffcat BDMA de Huntsman Performance Chemicals), 2,2-dimorfolinodietiléter, bis-(2-dimetilaminoetil)-éter (comercialmente disponible como Niax A1 o Jeffcat ZF20 de Huntsman Performance Chemicals), 1,4-diazobiciclo[2,2,2]octano, N-[2-(dimetilamino)etil]-N-metiletanolamina (comercialmente disponible como Jeffcat Z110 de Huntsman Performance Chemicals), dimetiletanolamina, 2-(2-dimetilamino-etoxi)-etanol (comercialmente disponible como Jeffcat ZF10 de Huntsman Performance Chemicals), 1-(bis(3-(dimetilamino)propil)amino)-2-propanol (comercialmente disponible como Jeffcat ZR50 de Huntsman Performance Chemicals), octoato estañoso, dilaurato de dibutilestaño, acetato de potasio, octoato de potasio y cualquier mezcla de los mismos.

Los catalizadores anteriores se usan generalmente en cantidades que oscilan entre el 0,5 y el 8% en peso basándose en el componente reactivo con isocianato.

Cuando va a producirse una espuma de poliisocianurato modificado con uretano rígida, está presente de manera adicional un catalizador que cataliza la reacción de trimerización del isocianato. Los ejemplos incluyen aminas terciarias, triazinas y lo más preferiblemente catalizadores de sales de metal tales como sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos orgánicos.

Estos catalizadores de trimerización se usan generalmente en cantidades que oscilan entre el 0,5 y el 5% en peso basándose en el componente reactivo con isocianato.

Además del poliisocianato y las composiciones reactivas con isocianato polifuncionales y los agentes de expansión y catalizadores, la mezcla de reacción formadora de espumas contendrá comúnmente uno o más auxiliares o aditivos convencionales para las formulaciones para la producción de espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas. Tales aditivos opcionales incluyen retardadores de fuego, por ejemplo productos que contienen fósforo, tensioactivos preferiblemente tensioactivos basados en silicona y cargas tales como negro de carbono.

Aunque la formulación de espuma básica de la presente invención permite la preparación de espumas que tienen propiedades ignífugas mejoradas, en algunas realizaciones puede ser deseable potenciar además el comportamiento al fuego incluyendo, como aditivos, uno o más retardadores de llama bromados o preferiblemente no bromados tales como tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2-cloropropil)fosfato, fosfato de trietilo, dimetil-propilfosfonato, dietil-etilfosfonato, parafinas cloradas, y cualquier mezcla de los mismos.

Cuando se usan retardadores de llama en el procedimiento de la presente invención, se añaden generalmente en cantidades que varían entre 10 y 60 partes en peso, preferiblemente entre 15 y 30 partes en peso basándose en el componente reactivo con isocianato.

Los tensioactivos, incluyendo tensioactivos orgánicos y tensioactivos basados en silicona, pueden añadirse para servir como estabilizadores celulares. Algunos materiales representativos se venden con las designaciones Niax L6100, L6900, L6917, L6887 suministrados por Momentive Performance Chemicals, Dabco DC 193 suministrado por Air Products, Tegostab B8534, B8461, B8490, B8476, B8460, B8486, B8466, B8484, B8470, B8487 suministrados por Evonik. Normalmente, se usa desde aproximadamente 0,5 hasta 5 partes en peso de tensioactivo basándose en el componente reactivo con isocianato.

Los poliuretanos preparados según el procedimiento de esta invención son generalmente polímeros rígidos, espumados, de células cerradas, que normalmente tienen un contenido de células abiertas de menos del 20%.

La densidad de las espumas producidas mediante el procedimiento de la invención está preferiblemente en el intervalo de 25 a 50 g/l.

Un polímero espumado de este tipo se prepara normalmente mezclando de manera íntima los componentes de reacción, es decir, un componente de poliol/agente de expansión (que consiste esencialmente en los componentes reactivos con isocianato y el/los agente(s) de expansión), junto con un componente de isocianato, es decir al menos dos corrientes; o un componente de poliol (que consiste esencialmente en los compuestos reactivos con isocianato), un componente de agente de expansión y un componente de isocianato, es decir, al menos tres corrientes, en donde el componente de poliol y agente de expansión formulado se mezcla justo antes del contacto del mismo con el componente de isocianato, a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada durante un periodo corto. Pueden incluirse corrientes adicionales, según se desee, para la introducción de diversos catalizadores y otros aditivos. El mezclado de corrientes puede llevarse a cabo o bien en un aparato de pulverización, un cabezal de mezclado con o sin un mezclador estático para combinar el componente de poliol y el agente de expansión, o un recipiente, y luego pulverizar o depositar de otro modo la mezcla resultante sobre un sustrato. Este sustrato puede ser, por ejemplo, una lámina de revestimiento rígida o flexible fabricada de hoja de metal u otro material, que incluye otra capa de poliuretano similar o diferente que se transporta, de manera continua o discontinua, a lo largo de una

línea de producción, o directamente sobre una cinta transportadora.

En realizaciones alternativas, la mezcla de reacción puede verterse en un molde abierto o distribuirse por medio de un equipo de colocación en un molde abierto o simplemente depositarse en o dentro de una ubicación para la que se desea, es decir, una aplicación de vertido en el lugar, tal como entre las paredes interior y exterior de una estructura. En el caso de deposición sobre una lámina de revestimiento, puede aplicarse una segunda lámina sobre la parte superior de la mezcla depositada. En otras realizaciones, la mezcla puede inyectarse en un molde cerrado, con o sin asistencia de vacío para el llenado de cavidades. Si se emplea un molde, la mayoría de las veces se calienta.

En general, tales aplicaciones pueden realizarse usando las técnicas de prepolímero o semi-prepolímero de un solo disparo conocidas usadas junto con métodos de mezclado convencionales. La mezcla, al reaccionar, adopta la forma del molde o se adhiere al sustrato para producir un polímero de poliuretano o una estructura más o menos predefinida, que luego se le deja curar en su lugar o en el molde, de manera o bien parcial o bien completa. Las condiciones de curado óptimas dependerán de los componentes particulares, incluyendo catalizadores y cantidades usadas en la preparación del polímero y también el tamaño y la forma del artículo fabricado.

El resultado puede ser una espuma rígida en forma de bloque de espuma, una moldura, una cavidad rellena, que incluye sin carácter limitante una tubería o pared aislada o estructura de casco, una espuma pulverizada, una espuma espumada, o un producto laminado fabricado de manera continua o discontinua, incluyendo sin carácter limitante un laminado o producto laminado formado con otros materiales tales como chapas duras, paneles de yeso, plásticos, papel, metal, o una combinación de los mismos.

Las espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano producidas según la presente invención muestran un comportamiento al fuego mejorado cuando se comparan con espumas de formulaciones y métodos de preparación que son similares excepto que las formulaciones no comprenden el poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno usado en la presente invención.

Tal como se usa en la presente invención, en general el término “comportamiento al fuego mejorado” se refiere a la capacidad de la espuma de mostrar un comportamiento al fuego B2, que se define como que tiene una altura de llama de no más de 15 cm cuando se somete a prueba según la norma alemana DIN 4102.

Según la norma DIN 4102, los materiales de construcción combustibles se clasifican en B1: apenas inflamable, B2: inflamable o B3: fácilmente inflamable, usando tanto una prueba de quemador pequeño como un procedimiento de prueba de chimenea grande.

La prueba de quemador pequeño consiste en una muestra orientada verticalmente que se expone en cualquier borde o lado a una llama de ignición especificada durante 15 segundos. Para obtener una clasificación B2, el frente de la llama no puede haber alcanzado una línea marcada previamente a 150 mm dentro de un intervalo de tiempo de 20 segundos incluido el tiempo de exposición a la llama de 15 segundos.

Además, las espumas de poliuretano y poliisocianurato modificado con uretano producidas según la invención muestran propiedades de procesamiento mejoradas, incluyendo expansión posterior reducida en tiempos de desmoldeo de espuma seleccionados, altura de espuma aumentada en el tiempo de hilo y divisiones de espuma reducidas en tiempos de desmoldeo críticos. Estas características pueden ser particularmente ventajosas cuando se emplea la invención para producir paneles de tipo sándwich aislados.

Las espumas rígidas obtenibles según la invención son útiles para aplicaciones que requieren resistencia a la llama aumentada para espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano, tales como en la industria de la construcción. También son útiles como aislamiento en el campo de la automoción (camiones y automóviles), como materiales de recubrimiento que tienen resistencia a la llama aumentada y como aislante de ruido para los capós del motor.

Los diversos aspectos de esta invención se ilustran, pero no se limitan, por los siguientes ejemplos.

En estos ejemplos, se usan los siguientes componentes:

Poliéter A	Una mezcla de un poliéter poliol propoxilado basado en sorbitol y un poliéter poliol propoxilado basado en glicerol como iniciador y glicerol. OHV de 765 mg de KOH/g. Viscosidad de 9200 cps a 25ºC.
Poliéter B	Un poliéter poliol propoxilado basado en sorbitol y mezclado con glicerol. OHV de 750 mg de KOH/g. Viscosidad de 10300 cps a 25ºC.
Poliéter C	Un poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno basado en diaminodifenilmetano polimérico como iniciador. Se ha añadido un extremo de óxido de propileno (1 mol de PO/H activo) al poliéter después de que se completara la etoxilación. Razón molar de EO/PO de 5,2;

	OHV de 165 mg de KOH/g. Viscosidad de 1500 cps a 25ºC.
Poliéter D	Un poliéter poliol etoxilado basado en diaminodifenilmetano polimérico como iniciador. OHV de 165 mg de KOH/g. Viscosidad de 1500 cps a 25ºC.
Poliéter E	Un poliéter poliol etoxilado basado en glicerol como iniciador. OHV de 290 mg de KOH/g. Viscosidad de 250 cps a 25ºC.
Poliéter F	Un poliéter poliol propoxilado basado en glicerol. OHV de 290 mg de KOH/g. Viscosidad de 275 cps a 25ºC.
Poliéter G	Un poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno basado en glicerol como iniciador. Se ha añadido un extremo de óxido de propileno (0,66 moles de PO/H activo) al poliéter después de que se completara la etoxilación. Razón molar de EO/PO de 4; OHV de 290 mg de KOH/g. Viscosidad de 250 cps a 25ºC.
Poliéter H	Un poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno basado en glicerol como iniciador. Se ha añadido un extremo de óxido de propileno (1,0 mol de PO/H activo) al poliéter después de que se completara la etoxilación. Razón molar de EO/PO de 2,3; OHV de 290 mg de KOH/g. Viscosidad de 250 cps a 25ºC.
Poliéter I	Un poliéter poliol etoxilado basado en glicerol como iniciador. OHV de 165 mg de KOH/g. Viscosidad de 275 cps a 25ºC.
Poliéter J	Un poliéter poliol propoxilado basado en glicerol. OHV de 165 mg de KOH/g. Viscosidad de 275 cps a 25ºC.
Poliéter K	Un poliéter poliol etoxilado con extremo de óxido de propileno basado en glicerol como iniciador. Se ha añadido un extremo de óxido de propileno (1,0 mol de PO/H activo) al poliéter después de que se completara la etoxilación. Razón molar de EO/PO de 5,7; OHV de 165 mg de KOH/g. Viscosidad de 275 cps a 25ºC.
Poliéter L	Un poliéter poliol propoxilado basado en diaminodifenilmetano polimérico como iniciador. OHV de 165 mg de KOH/g. Viscosidad de 5650 cps a 25ºC.
Poliéter M	Un poliéter poliol propoxilado basado en diaminodifenilmetano polimérico como iniciador y DEG como coiniciador. OHV de 310 mg de KOH/g. Viscosidad de 1925 cps a 25ºC.
Poliéster A	Un poliéster poliol de PET reciclado con un OHV de 240 mg de KOH/g y una viscosidad de 4000 cps a 25ºC.
Suprasec 2085	MDI polimérico con una viscosidad de 650 cps a 25ºC disponible de Huntsman
Jeffcat PMDETA	catalizador de pentametilendietilentriamina
Catalizador LB	catalizador de acetato de potasio (48% en peso en un portador)
Jeffcat DMCHA	catalizador de dimetilciclohexilamina
TCPP	retardador de fuego de tris(2-cloroetil)fosfato
TEP	retardador de fuego de trietilfosfato
Tensioactivo	Tensioactivo de silicona
NIAX K-zero 3000	catalizador de octoato de potasio
Jeffcat TR 90	catalizador de 1,3,5-tris-(3-dimetilaminopropil)hexahidro-s-triazina
Jeffsol PC	Carbonato de propileno disponible de Huntsman

Ejemplo 1

Se prepararon espumas de poliuretano rígidas a partir de los componentes enumerados a continuación en la tabla 1 (las cantidades se indican en partes en peso) usando una máquina de mezclado de PU de alta presión Cannon S10. El aparato está diseñado para realizar el mezclado de alta presión (hasta 170 bar) de dos corrientes de líquido a escala de laboratorio. La mezcla de poliol y los tanques de isocianato requieren 2 kg de material y se mantienen a 23ºC. Se añadieron todos los aditivos incluyendo pentano a la mezcla de poliol mediante agitación mecánica antes de cargarla en el tanque de la mezcla de poliol.

Se registró una curva de altura de espuma frente al tiempo con un equipo de tubo de flujo dinámico diseñado internamente, que se usa comúnmente en la industria. Se anotó el parámetro de % de altura en el tiempo de hilo para cada una de las curvas. También se anotaron los datos de reactividad típicos (tiempo de crema, tiempo de hilo, densidad de subida libre).

Se usó un molde de 40 cm x 40 cm x 10 cm para medir la expansión posterior después del desmoldeo. Se dejó abierto el molde por un lado (40 cm x 10 cm) y se inclinó con un ángulo de 6 grados para simular las condiciones de

sobreempaquetamiento y flujo presentes en una laminadora industrial. Los revestimientos metálicos estaban presentes en la parte inferior y la parte superior del molde a una temperatura similar a un procedimiento de laminadora industrial. En un punto de tiempo dado (tiempo de desmoldeo), se retiró el panel del molde y se midió la máxima expansión posterior en el área central de 20 cm x 20 cm del panel. Después de 24 horas, se cortó el panel en piezas para examinar la aparición de divisiones de espuma. Se repitió todo el experimento normalmente durante varios tiempos de desmoldeo (por ejemplo, 5 minutos, 6 minutos, etc.). En general, se ha demostrado que esta prueba de desmoldeo se correlaciona bien con un procedimiento de laminadora industrial.

Se midió la reacción al fuego mediante la prueba de propagación de llama B2 según la norma DIN 4102.

Los resultados se informan en la tabla 2.

Tabla 1

	Comparativo 1	Inventivo 1
Poliéter A	39,40	39,40
Poliéter C		19,00
Poliéter D	19,00	
Poliéster A	15,00	15,00
Jeffcat PMDETA	0,25	0,25
Catalizador LB	0,36	0,33
Jeffcat DMCHA	0,05	0,20
TCPP	18,85	18,85
TEP	5,00	5,00
Tensioactivo	2,00	2,00
Agua	2,00	2,00
n-pentano	5,00	5,00
Mezcla de poliol total	106,91	107,03
Suprasec 2085	123,4	123,3
Índice de isocianato	130	130

Tabla 2

		Comparativo 1	Inventivo 1
Prueba de reactividad con Cannon S10			
Tiempo de crema	s	7	6
Tiempo de hilo	s	52	50
Densidad de subida libre	g/l	36,1	35,6
Prueba de tubo de flujo dinámico con Cannon S10			
Altura de espuma en el tiempo de hilo	%	70	78
Prueba de desmoldeo con Cannon S10			
Expansión posterior después de 4 min.	mm	7,3	6,4
Expansión posterior después de 5 min.	mm	6,1	5,3
Expansión posterior después de 6 min.	mm	5,5	4,6
Presencia de divisiones de espuma después de 6 minutos de desmoldeo	sí/no	sí	no
Resultado de DIN 4102 (promedio)	cm	14,0	14,5
Clasificación de DIN 4102	B2/B3	B2	B2

Ejemplo 2

Se prepararon las espumas a partir de los componentes enumerados en la tabla 3 y se sometieron a prueba de la misma manera que en el ejemplo 1 anterior. Los resultados se enumeran en la tabla 4.

Tabla 3

	Comparativo 2	Comparativo 3	Inventivo 2	Inventivo 3
Poliéter B	33,00	33,00	33,00	33,00
Poliéter E	25,00			
Poliéter F		25,00		
Poliéter G			25,00	
Poliéter H				25,00
Poliéster A	15,00	15,00	15,00	15,00
Jeffcat PMDETA	0,25	0,25	0,25	0,25
Catalizador LB	0,50	0,50	0,50	0,50
Jeffcat DMCHA	0,05	0,25	0,10	0,15
TCPP	19,00	19,00	19,00	19,00
TEP	5,00	5,00	5,00	5,00
Tensioactivo	2,00	2,00	2,00	2,00
Agua	2,20	2,20	2,20	2,20
n-pentano	4,00	4,00	4,00	4,00
Mezcla de poliol total	106,00	106,20	106,05	106,10
Suprasec 2085	124,3	124,2	124,0	123,8
Índice de isocianato	130	130	130	130

Tabla 4

		Comparativo 2	Comparativo 3	Inventivo 2	Inventivo 3
Prueba de reactividad					
Tiempo de crema	s	8	6	8	6
Tiempo de hilo	s	46	51	48	50
Densidad de subida libre	g/l	36,0	36,8	35,8	36,8
Prueba de tubo de flujo dinámico					
Altura de espuma en el tiempo de hilo	%	70	77	74	76
Prueba de desmoldeo					
Expansión posterior después de 5 min.	mm	6,4	4,2	5,4	4,8
Expansión posterior después de 6 min.	mm	5,5	3,4	4,7	4,1
Presencia de divisiones de espuma después de 6 minutos de desmoldeo	sí/no	sí	no	no	no
Resultado de DIN 4102 (promedio)	cm	13,0	17,0	14,0	14,5
Clasificación de DIN 4102	B2/B3	B2	B3	B2	B2

Ejemplo 3

Se prepararon las espumas a partir de los componentes enumerados en la tabla 5 y se sometieron a prueba de la misma manera que en el ejemplo 1 anterior. Los resultados se enumeran en la tabla 6.

Tabla 5

	Comparativo 4	Comparativo 5	Inventivo 5
Poliéter A	39,40	39,40	39,40
Poliéter I	19,00		
Poliéter J		19,00	
Poliéter K			19,00
Poliéster A	15,00	15,00	15,00
Jeffcat PMDETA	0,25	0,25	0,25
Catalizador LB	0,50	0,50	0,50
Jeffcat DMCHA	0,05	0,30	0,15
TCPP	18,85	18,85	18,85
TEP	5,00	5,00	5,00
Tensioactivo de silicona	2,00	2,00	2,00
Agua	2,00	2,00	2,00
n-pentano	5,00	5,00	5,00
Mezcla de poliol total	107,05	107,30	107,15
Suprasec 2085	123,8	123,8	123,8
Índice de isocianato	130	130	130

Tabla 6

		Comparativo 4	Comparativo 5	Inventivo 5
Prueba de reactividad				
Tiempo de crema	s	9	6	8
Tiempo de hilo	s	51	47	50
Densidad de subida libre	g/l	34,6	35,5	35,1
Prueba de tubo de flujo dinámico				
Altura de espuma en el tiempo de hilo	%	72	76	76
Prueba de desmoldeo				
Expansión posterior después de 6 min.	mm	6,2	4,4	4,7
Expansión posterior después de 7 min.	mm	5,1	4,0	4,2
Presencia de divisiones de espuma después de 7 minutos de desmoldeo	sí/no	sí	no	no
Resultado de DIN 4102 (promedio)	cm	13,5	19,0	13,5
Clasificación de DIN 4102	B2/B3	B2	B3	B2

Ejemplo 4

Se prepararon las espumas de poliisocianurato modificado con uretano rígidas a partir de los componentes enumerados en la tabla 7 y se sometieron a prueba de la misma manera que en el ejemplo 1 anterior. Se ajustó la cantidad de catalizador de manera que se mantuviera igual el tiempo de hilo en todas las muestras. Los resultados se enumeran en la tabla 8.

Tabla 7

	Comparativo 6	Comparativo 7	Inventivo 6
Poliéter C			60,00
Poliéter D	60,00		

Poliéter L		60,00	
Poliéter M	15,00	15,00	15,00
Jeffcat TR 90	0,05	1,10	0,60
NIAX Kzero 3000	1,30	1,30	1,30
Catalizador LB	0,40	0,40	0,40
Ácido láctico (90% en peso en agua)	1,20	1,20	1,20
TCPP	6,50	6,50	6,50
TEP	9,50	9,50	9,50
Jeffsol PC	3,00	3,00	3,00
Tensioactivo de silicona	3,10	3,10	3,10
Agua	0,60	0,60	0,60
n-pentano	11,50	11,50	11,50
Mezcla de poliol total	112,15	113,20	112,70
Suprasec 2085	175	175	175
Índice de isocianato	330	330	330

Tabla 8

		Comparativo 6	Comparativo 7	Inventivo 6
Prueba de reactividad				
Tiempo de crema	s	5	3	4
Tiempo de hilo	s	47	46	48
Densidad de subida libre	g/l	34,2	34,5	34,6
Densidad de panel				
Densidad de paneles de 40 x 40 x 10 cm (promedio)	%	43,8	41,1	40,6
Prueba de desmoldeo				
Expansión posterior después de 3 min.	mm	4,3	5,3	3,6
Expansión posterior después de 4 min.	mm	3,8	3,8	2,5
Presencia de divisiones de espuma después de 3 minutos de desmoldeo	sí/no	sí	no	no
Resultado de DIN 4102 (promedio)	cm	9,5	15,3	11,3
Clasificación de DIN 4102	B2/B3	B2	B3	B2

En los ejemplos anteriores puede observarse cada vez que los ejemplos comparativos con polioles etoxilados pueden pasar la prueba DIN 4102 pero tienen varias desventajas en cuanto al procesamiento tales como baja altura en el tiempo de hilo, alta expansión posterior en la prueba de desmoldeo y la aparición de divisiones de espuma en los tiempos de desmoldeo críticos. Los otros ejemplos comparativos con poliéteres propoxilados no tienen estas limitaciones de procesamiento observadas con poliéteres etoxilados pero no pasan la prueba DIN 4102.

Se observa en los 4 ejemplos que el uso de poliéteres etoxilados con un extremo de óxido de propileno según la invención tienen características de procesamiento muy similares a los poliéteres propoxilados (baja expansión posterior, alta altura en el tiempo de hilo, sin divisiones de espuma en el desmoldeo) pero sorprendentemente, todavía pasan la prueba DIN 4102 en todos los ejemplos anteriores.

Basándose en el estado de la bibliografía de la técnica, no se esperaba este resultado ya que el enlace de uretano formado con un extremo de óxido de propileno generalmente se considera débil en una prueba tal como DIN 4102. El Manual ‘Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes’ (Dr. Mihail Ionescu) dice en la página 547 que ‘los poliuretanos basados en oligopolioles con grupos hidroxilo primarios son más termoestables que los poliuretanos derivados de polioles con grupos secundarios’.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar espumas de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígidas a partir de poliisocianatos y compuestos reactivos con isocianato polifuncionales en presencia de agentes de expansión, en el que los compuestos reactivos con isocianato polifuncionales comprenden un poliéter poliol que tiene un índice de hidroxilo de entre 50 y 400 mg de KOH/g obtenido haciendo reaccionar un iniciador polifuncional primero con óxido de etileno y posteriormente con óxido de propileno de tal manera que el grado de propoxilación de dicho poliéter poliol está entre 0,33 y 2 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno activo en el iniciador y la razón molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno en dicho poliéter poliol es al menos 2.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el grado de propoxilación está entre 0,66 y 1 moles de óxido de propileno por átomo de hidrógeno activo en el iniciador.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la razón molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno está entre 2 y 10, preferiblemente entre 2,5 y 8,5.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el índice de hidroxilo de dicho poliéter poliol está entre 75 y 350, preferiblemente entre 100 y 300 mg de KOH/g.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de óxido de etileno es desde 2 hasta 15 moles por hidrógeno activo, más preferiblemente desde 2,5 hasta 8,5 moles por átomo de hidrógeno activo en el iniciador.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador polifuncional usado para obtener dicho poliéter poliol se selecciona de glicerol, diaminodifenilmetano y poliaminas de polimetileno y polifenileno.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho poliéter poliol está presente en cantidades que oscilan entre 5 y 80 partes en peso de compuestos reactivos con isocianato polifuncionales totales.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de expansión se selecciona de los grupos que consisten en hidrocarburos, hidrofluorocarburos, hidroclorofluoroolefinas, hidrofluoroolefinas y cualquier mezcla de los mismos.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo a un índice de isocianato de hasta el 240%, preferiblemente hasta el 180%, más preferiblemente desde el 100 hasta el 160%, para preparar espuma de poliuretano rígida.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la reacción se lleva a cabo a un índice de isocianato de desde el 250 hasta el 1000%, preferiblemente desde el 350 hasta el 500%, para preparar espuma de poliisocianurato modificado con uretano rígida.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de retardadores de llama en una cantidad de 10 a 60 partes en peso, preferiblemente de 15 a 30 partes en peso basándose en los compuestos reactivos con isocianato polifuncionales totales presentes en la formulación de espuma.

12. Espuma de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígida obtenible mediante el procedimiento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

13. Espuma según la reivindicación 12, en la que dicha espuma satisface los requisitos de la clase de fuego B2 según la prueba DIN 4102.

14. Composición reactiva con isocianato polifuncional que contiene un poliéter poliol tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y auxiliares adicionales.

15. Sistema de reacción para preparar espuma de poliuretano o poliisocianurato modificado con uretano rígida que comprende a) un poliisocianato orgánico, b) un componente reactivo con isocianato polifuncional, c) un agente de expansión y opcionalmente d) auxiliares adicionales caracterizado por que el componente reactivo con isocianato polifuncional comprende un poliéter poliol tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.