

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 214**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2014 PCT/EP2014/078471**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091801**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14814882 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3083785**

54 Título: **Composición adecuada para la fabricación de espumas de poliuretano, que contienen por lo menos un agente de formación de núcleo**

30 Prioridad:

**19.12.2013 EP 13198303**

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

**02.06.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y  
EVONIK OPERATIONS GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHÜTTE, MARKUS;  
ELBING, MARK;  
KLASSEN, JOHANN;  
FECHNER, FRANK;  
WIEGMANN, WERNER;  
KLOSTERMANN, MICHAEL;  
VENZMER, JOACHIM;  
EILBRACHT, CHRISTIAN;  
GLOS, MARTIN y  
SCHILLER, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 764 214 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

Composición adecuada para la fabricación de espumas de poliuretano, que contienen por lo menos un agente de formación de núcleo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato, que comprende la reacción de una composición (Z1), que contiene una composición (ZP) que contiene por lo menos un polioliol y un catalizador que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato, y por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe átomos de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en el que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición estabilizada es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la composición (ZP), con por lo menos un poliisocianato, en el que la reacción  
10 tiene lugar en presencia de un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, por lo menos un éter que exhibe el radical hidrocarburo perfluorado y por lo menos una cetona que exhibe el radical hidrocarburo perfluorado, y un agente propelente, en el que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente, y en el que el agente de formación de núcleo y el agente propelente son mezclados con formación de una composición (Z2) y la composición (Z2) es añadida a la composición (Z1) antes de  
15 la reacción con el por lo menos un poliisocianato. Además, la presente invención se refiere a una composición (ZS) estabilizada así como un kit para la preparación de una composición (ZS) estabilizada para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato, mediante reacción de una composición estabilizada de acuerdo con la invención o una composición estabilizada obtenida u obtenible según un procedimiento de acuerdo con la invención.

20 La fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato mediante formación de espuma de mezclas de reacción capaces de formar espuma, a base de poliisocianatos, compuestos con átomos reactivos de hidrógeno, agentes propelentes, estabilizantes y dado el caso otros aditivos, es operada hoy en gran escala técnica. Un ámbito importante de uso de estas espumas es el aislamiento, en particular el aislamiento del calor. Para la fabricación de espumas aislantes es necesario generar espumas duras con densidad relativamente baja de < 50 kg/m<sup>3</sup> y - como  
25 criterio esencial - tantas celdas pequeñas cerradas como sea posible (elevada densidad de celdas).

Para poder formar una espuma, es necesario un gas propelente. Este puede ser CO<sub>2</sub>, que se forma en la reacción de isocianato con agua o es añadido adicionalmente, y/o un líquido orgánico de bajo punto de ebullición, añadido.

Por ejemplo, a partir del documento US 2002/0010224 A1 se conocen composiciones de polioliol que contienen mezclas de agente propelente, así como su uso para la fabricación de espumas de poliuretano.

30 Al respecto, el gas formado tiene que surgir de la fase líquida y formar burbujas de gas, que en la fase de levantamiento de la espuma crecen hasta las posteriores celdas de espuma. La aparición de las ampollas de gas al principio microscópicamente pequeñas en la fase líquida es denominada como formación de núcleo (= formación de germen) y requiere - de manera análoga a otros procedimientos fisicoquímicos de formación de núcleo (por ejemplo en reacciones de precipitación) - de una energía de activación. Para ayudar a la formación de burbujas en la  
35 formación de núcleos, pueden actuar estabilizantes usados de silicona para espuma, en la cual reducen la tensión superficial - y con ello reducen la energía necesaria para la formación de núcleos de burbujas - y estabilizan la dispersión del aire en la mezcla reactiva. Aunque la influencia positiva de los estabilizantes de celda es la causa de la formación de núcleo y con ello de la finura de celda de la espuma, no es posible un comportamiento de saturación respecto a la concentración de uso del estabilizante, es decir hay un límite para la finura de la celda, más allá de una  
40 disminución de tamaño de la celda por elevación adicional de la concentración de estabilizante.

Puede ocurrir una disminución en el tamaño de la celda - y relacionado con ello un mejoramiento de las propiedades de aislamiento de la espuma - por adición de los denominados agentes de formación de núcleo. Al respecto, puede tratarse de sólidos o de líquidos, que promueven la formación de núcleos de modo aun no concluyentemente claro.

45 Como solución técnica se propuso (EP 1 683 831, EP 1 209 189, WO 2005/019328) la formación heterogénea de semillas en sólidos, en particular el uso de nanopartículas o partículas con nanoestructura. Por regla general, estas son mezcladas previamente en el componente de polioliol. El uso de partículas como agentes de formación de núcleo en espumas de poliuretano (espumas PU) para la fabricación de materiales aislantes, no ha podido ser establecido en la práctica sin embargo debido a los más diversos problemas, como la tendencia a la sedimentación o el carácter abrasivo de las partículas sólidas.

50 Los agentes líquidos de formación de núcleo a base de hidrocarburos (per)fluorados son más efectivos y menos problemáticos. Al respecto, se usan para la formación de emulsiones, en particular microemulsiones. Dependiendo del tamaño de las partículas dispersas, las emulsiones tienen desde turbidez láctea (macroemulsión) hasta clara (microemulsión).

De este modo por ejemplo el documento DE 69212342 T2 divulga el uso de alcanos fluorados para la formación de

microemulsiones para mezclas de polioliol, en la fabricación de espumas duras especiales de celda muy fina y abierta, que son usadas como material de núcleo para la fabricación de paneles de aislamiento de vacío. La finura de celda es alcanzada mediante los aditivos fluorados y la apertura de celda mediante carbonatos cíclicos como glicerolcarbonato, Fixapret CNF. Como aditivos fluorados se usan por ejemplo perfluoropentano o perfluoro-2-butiltetrahidrofurano. En los documentos US 5346928, DE 69413231 T2, EP 0662494 A1 y DE 69600838 T2 se describen también sistemas similares.

En el documento DE 69213166 T2 se divulga el uso de líquidos orgánicos fluorados inertes como perfluorobutiltetrahidrofurano en combinación con agentes con actividad superficial que tienen flúor como FC 430 de la compañía 3M, para la fabricación de emulsiones o microemulsiones, en el que se usa un prepolímero de isocianato. Al respecto, el prepolímero es obtenido mediante reacción de PMDI con glicoles de bajo peso molecular.

También el documento DE 4121161 A1 divulga la fabricación de espumas duras de poliuretano usando vinilperfluoroalcanos como por ejemplo mezclas de vinilperfluoro-n-butano y 1H-perfluorohexano, en los que los compuestos fluorados están presentes como emulsión en uno de los componentes como por ejemplo en la mezcla de polioliol. Mediante ello se obtienen espumas con celdas más finas y conductividad al calor más baja. Se obtienen emulsiones lechosas, aunque no microemulsiones.

El documento DE 3930824 A1 se refiere al uso de perfluoroalcanos como perfluoropentano (punto de ebullición 28 °C) como (principal) agente propelente, que está presente como emulsión en el componente de polioliol. Al respecto, ocurre una estabilización mediante emulsificantes inorgánicos, como partículas de gel de sílice con diámetro de por ejemplo 5 µm o emulsificantes orgánicos como almidón como (Amilum soluble). Se describe que pueden obtenerse gotas de agente propelente con un diámetro menor a 20 µm.

El documento US 6420443 B1 divulga el uso de triglicéridos etoxilados especiales (número de OH < 90 así como contenido de EO > 40%) como por ejemplo aceite de ricino etoxilado, para la fabricación de emulsiones clásicas para aumentar la solubilidad de hidrocarburos en mezclas de polioliol. En el estado de la técnica allí citado se mencionan otros mediadores clásicos de compatibilidad, como por ejemplo ácidos grasos, compuestos alquilaromáticos, monooles así como sus variantes alcoxiladas. Además se mencionan ésteres de ácidos grasos, aceites grasos o ácido fosfórico.

A pesar de la evidente eficacia de los hidrocarburos (per)fluorados como agentes de formación de núcleo, estas sustancias tampoco han encontrado amplio uso en la fabricación de espumas PU, lo cual podría deberse a una mala estabilidad al almacenamiento de las mezclas usadas, puesto que en particular en el uso de sistemas de poliuretano formulados previamente, para la fabricación de poliuretanos, por ejemplo de materiales de aislamiento para equipamientos de refrigeración (cabinas o cofres para enfriamiento o congelación), se aprecia la estabilidad de separación de los sistemas de poliuretano o de las mezclas usadas de polioliol.

Para promover la disolución entre sistemas de polioliol y agentes propelentes, se propuso el uso de diferentes tensioactivos.

El documento WO 2007/094780 describe mezclas de polioliol que contienen hidrocarburos como agentes propelentes, en las que para el mejoramiento de la solubilidad del agente propelente en la mezcla, a las mezclas se añade un tensioactivo de etoxilato-propoxilato.

El documento US 6472446 describe mezclas de polioliol que contienen hidrocarburos como agente propelente, en las que para el mejoramiento de la solubilidad del agente propelente en la mezcla, a las mezclas se añade un tensioactivo de poliéter de óxido de propileno iniciado con butanol.

El documento WO 98/42764 describe así mismo mezclas de polioliol que contienen hidrocarburos como agentes propelentes, en las que para el mejoramiento de la solubilidad del agente propelente en la mezcla, a las mezclas se añade como tensioactivo un poliéter iniciado con C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>.

El documento WO 96/12759 describe así mismo mezclas de polioliol que contienen hidrocarburos como agentes propelentes, en las que para el mejoramiento de la solubilidad del agente propelente en la mezcla, a las mezclas se añade un tensioactivo, que exhibe un radical alquilo con por lo menos 5 átomos de carbono.

El documento EP 0767199 A1 describe el uso de dietanolamidas de ácidos grasos de origen natural, como tensioactivos para la fabricación de mezclas de polioliol, que exhiben hidrocarburos como agentes propelentes.

En el documento EP 1520873 A2 se describen mezclas de agentes propelentes de halohidrocarburos y refuerzos del agente propelente, que exhiben un peso molecular inferior a 500 g/mol, en las que el refuerzo de agente propelente puede ser poliéteres o monoalcoholes, como por ejemplo etanol, propanol, butanol, hexanol, nonanol o decanol. La relación de agente propelente a refuerzo de agente propelente está indicada con 60 a 95 % en masa a 40 a 5 % en masa.

5 El documento WO 2013/026813 describe microemulsiones de polioles y compuestos orgánicos apolares, que son obtenidos mediante uso de por lo menos un compuesto libre de halógeno que contiene por lo menos un compuesto anfifílico elegido de entre tensioactivos no iónicos, polímeros y mezclas de ellos, y por lo menos un compuesto diferente de éste compuesto y su uso en la fabricación de poliuretanos. Los compuestos apolares usados pueden contener también compuestos fluorados.

Puesto que las propiedades de disolución de hidrocarburos perfluorados o altamente fluorados se diferencian fundamentalmente de las de los hidrocarburos no fluorados o poco fluorados, no es posible una transferencia de los aditivos propuestos para agente propelente a base de hidrocarburo, al presente problema.

10 Partiendo del estado de la técnica, un objetivo de la presente invención estuvo por eso en la preparación de un procedimiento para la fabricación de poliuretanos o poliisocianuratos, en el que en el curso del procedimiento no ocurra ninguna separación de fases de las mezclas que reaccionan en el procedimiento o en la preparación de una composición que contiene polioles y un agente de formación de núcleo así como agente propelente, cuya manipulación y procesamiento sean factibles sin problema con el equipo de manufactura industrial existente de los procesos corrientes, y que con ello pueda usarse para la fabricación de espumas de poliuretano con instalaciones existentes, o procedimientos para la estabilización de los correspondientes componentes de poliol.

15 De acuerdo con la invención, este objetivo es logrado mediante un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato, que comprende la reacción de:

(a) una composición (Z1), que contiene

20 (i) una composición (ZP) que contiene por lo menos un poliol y un catalizador, que cataliza la formación de un enlace de uretano, -urea o -isocianurato, y

(ii) por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe átomos de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en el que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en masa der composición (ZP),

(b) con por lo menos un poliisocianato,

25 en el que la reacción tiene lugar en presencia de un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado, y un agente propelente, en el que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente, y

30 en el que se mezclan el agente de formación de núcleo y el agente propelente, para obtener una composición (Z2) y la composición (Z2) es añadida a la composición (Z1) antes de la reacción con el por lo menos un poliisocianato.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato, una composición (Z1), que contiene una composición (ZP) que contiene por lo menos un poliol y un catalizador que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato, y por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe ningún átomo de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en la que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la composición (ZP), reacciona con un poliisocianato. La reacción ocurre en presencia de un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado, y un agente propelente, en la que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente.

40 Se encontró de manera sorprendente que pueden prepararse composiciones estables frente a la separación y con ello con fases estables, a partir de poliol(es), agente propelente y agente de formación de núcleo, así como dado el caso aditivos, cuando a la mezcla se agrega adicionalmente un tensioactivo, el cual exhibe un valor HLB inferior a 6. Con ello, en el curso del procedimiento de acuerdo con la invención, en las etapas individuales de reacción no ocurre ninguna separación de fases de las respectivas mezclas, que podría conducir a perturbaciones en el procedimiento.

45 De acuerdo con la invención se usan por lo menos un agente de formación de núcleo y por lo menos un agente propelente, en la que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente, es decir se usan dos compuestos diferentes. Al respecto, es posible que el agente de formación de núcleo usado actúe también en cierta medida como agente propelente, aparte del efecto como agente de formación de núcleo. También el agente propelente usado puede actuar, aparte del efecto como agente propelente, en cierta medida como agente de formación de núcleo.

50 De acuerdo con la invención, el agente propelente y el agente de formación de núcleo son añadidos a la

composición (Z1) antes de la reacción con el poliisocianato. Ha probado ser particularmente ventajoso cuando el agente propelente y el agente de formación de núcleo son mezclados, y la mezcla obtenida es añadida entonces a la composición (Z1).

5 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, en el que se mezclan el agente de formación de núcleo y el agente propelente para obtener una composición (Z2), y la composición (Z2) es añadida a la composición (Z1) antes de la reacción con el por lo menos un poliisocianato.

10 De modo sorprendente se encontró que justo por el orden de adición de acuerdo con la invención o la mezcla de los diferentes componentes, pueden obtenerse mezclas con estabilidad de fase. Si por ejemplo se añade primero el tensioactivo a los componentes de polioliol, a continuación el agente de formación de núcleo y por último el agente propelente, tiene lugar una separación de fases. Cuando se añade inicialmente el tensioactivo a los componentes de polioliol, a continuación el agente propelente y por último el agente de formación de núcleo, puede evitarse una separación de fases, en lo cual tiene que aplicarse una elevada potencia de agitación, lo cual hace no rentable esta conducción del proceso. Si se elige un orden de adición de acuerdo con la invención, es decir una mezcla previa del agente de formación de núcleos y del agente propelente y adición de esta mezcla al componente de polioliol que contiene el tensioactivo, se obtienen mezclas con estabilidad de fase, en las que no tiene que aplicarse alta energía de agitación.

Además, la presente invención se refiere a un kit para la fabricación de una composición (ZS) estabilizada para la fabricación de una espuma de poliuretano o de poliisocianurato, consistente en

20 (I) una composición (Z1), que contiene por lo menos

una composición (ZP) que contiene por lo menos un polioliol y por lo menos un catalizador que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato, y

25 por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe ningún átomo de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en el que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la composición (ZP), y

(II) una composición (Z2), que contiene por lo menos

un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo, y

30 un agente propelente, en la que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente.

En consecuencia, el kit de acuerdo con la invención consiste en una composición (Z1) y una composición (Z2). La composición (Z1) y la composición (Z2) pueden ser mezcladas, en lo cual se obtiene una composición (ZS) estabilizada, que es adecuada para la fabricación de una espuma de poliuretano o de poliisocianurato.

35 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a una composición (ZS) estabilizada que contiene por lo menos

(a) por lo menos una composición (ZP) que contiene por lo menos un polioliol y por lo menos un catalizador que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato,

40 (b) por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe ningún átomo de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en el que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la composición (ZP),

(c) por lo menos un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado,

45 (d) por lo menos un agente propelente, en el que el agente propelente es diferente del agente de formación de núcleo,

en la que la composición (ZS) es un líquido con estabilidad de fases caracterizado porque, observada a simple vista, la composición (ZS) a una temperatura ambiente de 20 °C, no consiste en varias fases.

De acuerdo con ello, la composición estabilizada de acuerdo con la invención contiene por lo menos una

composición (ZP), por lo menos un tensioactivo TD, por lo menos un agente de formación de núcleo y por lo menos un agente propelente, en la que la composición (ZP) contiene por lo menos un poliol y por lo menos un catalizador como se definió anteriormente. Al respecto, la composición (ZS) es un líquido con estabilidad de fases, que observada a simple vista a una temperatura ambiente de 20 °C no consiste en varias fases. Preferiblemente la composición tiene estabilidad de fases durante por lo menos 48 horas, más preferiblemente durante por lo menos 72 horas y de modo particular preferiblemente durante por lo menos 120 horas.

De acuerdo con ello, las composiciones (ZS) estabilizadas de acuerdo con la invención no muestran preferiblemente durante por lo menos 48 horas, más preferiblemente durante por lo menos 72 horas y de modo particular preferiblemente durante por lo menos 120 horas, ninguna interfaz reconocible macroscópicamente y la composición es termodinámicamente homogénea preferiblemente durante por lo menos 48 horas, más preferiblemente durante por lo menos 72 horas y de modo particular preferiblemente durante por lo menos 120 horas.

Las composiciones (ZS) estabilizadas de acuerdo con la invención tienen estabilidad de fases y con ello son estables al almacenamiento. De acuerdo con ello, pueden ser fabricadas antes del procesamiento adicional, por ejemplo antes de la reacción con isocianatos, y pueden ser almacenadas. Sin embargo, así mismo es posible que las composiciones (ZS) en el procedimiento de acuerdo con la invención sean fabricadas poco antes de una reacción adicional, por ejemplo con un isocianato. Con ello, también es posible que el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de una composición (ZS) estabilizada, ocurra mediante una cabeza de mezcla en un procedimiento en el cual ocurre otra reacción de la composición estabilizada, directamente después de la fabricación.

Usualmente se utiliza el valor HLB, para elegir emulsificantes para la fabricación de emulsiones aceite en agua. Por ello, no era previsible que un valor así fuera adecuado también para la elección de tensioactivos para sistemas de poliol. El valor HLB de un tensioactivo es calculado para ello de acuerdo con el método de incrementos según Griffin (W. C. Griffin, J. Cos. Cosmet. Chem., 1950, 311:5, 249) y McGowan (J. C. McGowan, Tenside Surfactants Detergents, 1990, 27, 229). De acuerdo con este método, el valor HLB de una molécula está compuesto por los incrementos individuales de sus constituyentes moleculares de acuerdo con la ecuación 1.

$$HLB = 7 + \sum H_h + \sum H_l \quad (\text{Gl. 1})$$

H<sub>h</sub> y H<sub>l</sub> son para ello los números HLB de grupo de los constituyentes moleculares hidrofílicos o lipofílicos individuales. En la tabla 1 se listan valores típicos para H<sub>h</sub> y H<sub>l</sub>.

Tab. 1: Números HLB de grupo de diferentes constituyentes moleculares (véase también tabla 3 en R. Sowada y J. C. McGowan, Tenside Surfactants Detergents, 1992, 29, 109)

	Constituyente molecular	Número HLB de grupo
H <sub>h</sub>	-O- (éter)	1,3
	-OH (libre)	1,12
	-COOH (libre)	2,09
	-COO- (éster)	2,28
	-CONH-R (amida)	2,136
	-CON-R2 (amida)	2,319
	-NH <sub>2</sub> (libre)	8,59
	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	0,353
H <sub>l</sub>	-CH <sub>3</sub>	-0,658
	-CH <sub>2</sub> -R	-0,457

	Constituyente molecular	Número HLB de grupo
	-CH-R <sub>2</sub>	-0,295
	-CH=	-0,402

5 El procedimiento de acuerdo con la invención o las composiciones (ZS) estabilizadas de acuerdo con la invención tienen como ventaja que pueden aplicarse grandes cantidades de agentes de formación de núcleo, en particular aquellos que exhiben el radical hidrocarburo perfluorado y que dado el caso pueden exhibir átomos de oxígeno, sin que las composiciones obtenidas, también después de un almacenamiento de por ejemplo 72 horas, muestren una separación de fases reconocible a simple vista.

10 A continuación se describen a modo de ejemplo los objetivos de acuerdo con la invención, sin que la invención debiera limitarse a estas formas de realización dadas como ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos deberían comprender no sólo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que pueden ser obtenidos mediante retiro de valores (intervalos) o compuestos individuales. Los datos en porcentaje, cuando no se indica de otro modo, son datos en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores promedio, se trata de promedio en peso, cuando no se indica de otro modo. Si a continuación se indican parámetros que fueron determinados mediante medición, entonces las mediciones fueron ejecutadas, cuando no se indica de otro modo, a una temperatura de 20 °C y una presión de 101.325 Pa.

20 En el marco de la presente invención se entiende por espuma de poliuretano (espuma de PU), a la espuma que es obtenida como producto de reacción a base de isocianatos y compuestos con grupos reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo polioles. Para ello pueden formarse, aparte de los poliuretanos que dan el nombre, también otros grupos funcionales, como por ejemplo alofanatos, biuretés, ureas o isocianuratos. Por ello, en el sentido de la presente invención, bajo espumas de PU se entienden tanto espumas de poliuretano (espumas de PUR) como también espumas de poliisocianurato (espumas de PIR). Las espumas preferidas de poliuretano son las espumas duras de poliuretano.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa por lo menos un tensioactivo TD, en el que la fracción de la suma de los tensioactivos TD está en el intervalo de 0,05 a 10 partes en masa en 100 partes en masa de la composición (ZP).

La fracción de la suma de los tensioactivos TD está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 8 y preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 7 partes en masa de tensioactivos TD por 100 partes en masa de la composición (ZP).

El tensioactivo TD es preferiblemente por lo menos un compuesto de la fórmula (I)



35 con C(O) un grupo carbonilo,  $x = 0$  o  $1$ , R un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, preferiblemente saturado, con por lo menos 4, preferiblemente de 8 a 30, preferiblemente de 9 a 20 y de modo particular preferiblemente 9 a 18 átomos de carbono, y  $Y = O-R^1$  o  $NR^1R^2$  o  $O-CH_2-CH(OR^3)-CH_2OH$ , en cada caso con  $R^1$  y  $R^2$  radicales  $(C_nH_{2n}O)_{m-h}$  iguales o diferentes, en los que  $n = 2$  a  $4$ , preferiblemente  $n = 2$  o  $3$ , de modo particular preferiblemente  $n = 2$ , así como  $m = 0 - 15$ , preferiblemente  $m = 0 - 10$ , de modo particular preferiblemente  $m = 0$  o  $1 - 6$ , y se permite que  $R^1$  y  $R^2$  sean mutuamente iguales o diferentes, y con  $R^3 = H$  o  $R'$  o  $C(O)R'$ , en los que  $R'$  es un radical hidrocarburo análogo a la definición de R y puede ser igual o diferente al radical R.

40 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, caracterizado porque el tensioactivo TD es por lo menos un compuesto de la fórmula (I),



45 con C(O) un grupo carbonilo,  $x = 0$  o  $1$ , R un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, con por lo menos 4, preferiblemente de 8 a 30, preferiblemente de 9 a 20 y de modo particular preferiblemente 9 a 18 átomos de carbono, y  $Y = O-R^1$  o  $NR^1R^2$  o  $O-CH_2-CH(OR^3)-CH_2OH$ , en cada caso con  $R^1$  y  $R^2$  radicales  $(C_nH_{2n}O)_{m-h}$  iguales o diferentes, en los que  $n = 2$  a  $4$ , preferiblemente  $n = 2$  a  $3$ , de modo particular preferiblemente  $n = 2$ , así como  $m = 0 - 15$ , preferiblemente  $m = 0 - 10$ , de modo particular preferiblemente  $m = 0$  o  $1 - 6$ , y con  $R^3 =$

H o R' o C(O)R', en el que R' es un radical hidrocarburo como se definió para R y puede ser igual o diferente al radical R.

Los tensioactivos TD preferidos de modo particular son aquellos que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo con por lo menos 4 átomos de carbono, preferiblemente con por lo menos 8 átomos de carbono y de modo particular preferiblemente con 9 a 18 átomos de carbono, y que exhiben un valor HLB menor a 6.

- 5 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, caracterizado porque el tensioactivo TD exhibe por lo menos un radical hidrocarburo con por lo menos 4 átomos de carbono, y exhibe un valor HLB inferior a 6.
- 10 Si se usa un tensioactivo TD de la fórmula (I), en la cual  $x = 0$  y  $Y = O-R^1$ , entonces el tensioactivo TD es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en alcohol-alcoxilatos a base de octanol, nonanol, isononanol, caprilalcohol, decanol, laurilalcohol, tridecanol, isotridecanol, miristilalcohol, cetilalcohol, estearilalcohol o isoestearilalcohol, de modo particular preferiblemente etoxilatos de estas sustancias. La preparación de los correspondientes alcoxilatos de alcoholes grasos puede ocurrir como se describe en el estado de la técnica.
- 15 Si se usa un tensioactivo TD de la fórmula (I), en la cual  $x = 0$  y  $Y = O-R^1$ , con  $m = 0$ , entonces el tensioactivo TD es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en octanol, nonanol, en particular isononanol, caprilalcohol, laurilalcohol, tridecanol, isotridecanol, miristilalcohol, cetilalcohol, estearilalcohol, isoestearilalcohol, tridecanol, decanol, dodecanol o una mezcla de estas sustancias, preferiblemente iso-tridecanol y/o, preferiblemente o, isononanol (3,5,5-trimetilnonano-1-ol).
- 20 Si se usa un tensioactivo TD de la fórmula (I), en la cual  $x = 0$  y  $Y = NR^1R^2$  con  $m = 0$ , entonces, el tensioactivo TD es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en aminas grasas, preferiblemente octilamina, nonilamina, isononilamina, caprilamina, laurilamina, tridecilamina, isotridecilamina, miristilamina, cetilamina, estearilamina o isoestearilamina. Para  $m$  y  $n$  diferentes 0, los tensioactivos TD son de modo particular preferiblemente etoxilatos de estas aminas.
- 25 Si se usa un tensioactivo TD de la fórmula (I), en la cual  $x = 0$  y  $Y = O-CH_2-CH(OR^3)-CH_2OH$ , entonces para ello se prefieren de modo particular mono- y diéteres de glicerina con alcoholes saturados o insaturados, como por ejemplo octanol, nonanol, isononanol, caprilalcohol, laurilalcohol, tridecanol, isotridecanol, miristilalcohol, cetilalcohol, estearilalcohol o isoestearilalcohol. De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, caracterizado porque el tensioactivo TD es isotridecanol o isononanol.
- 30 Si se usa un tensioactivo TD de la fórmula (I), en la cual  $x = 1$  y  $Y = O-R^1$ , entonces el tensioactivo TD es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en alcoxilatos, de modo particular preferiblemente etoxilatos, de ácidos grasos saturados o insaturados con hasta 30 átomos de C como por ejemplo ácido butírico (ácido butanoico), ácido caproico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido elaídico (ácido (E)-9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (ácido (Z)-11-octadecenoico), ácido linoleico (ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico), ácido alpha-linolénico (ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoico), ácido gamma-linolénico (ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico), ácido di-homo-gamma-linolénico (ácido (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-eicosatrienoico), ácido araquidónico (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido erúxico (ácido (Z)-13-docosenoico), ácido nervónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undeceniloico, así como sus mezclas.
- 35 Si se usa un tensioactivo TD de la fórmula (I), en la cual  $x = 1$  y  $Y = O-CH_2-CH(OR^3)-CH_2OH$ , entonces el tensioactivo TD es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en mono- o diglicéridos, en particular se prefieren para ello los mono- y diglicéridos de ácidos grasos de cadena recta saturados o insaturados con hasta 30 átomos de C como por ejemplo ácido butírico (ácido butanoico), ácido caproico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido elaídico (ácido (E)-9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (ácido (Z)-11-octadecenoico), ácido linoleico (ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico), ácido alpha-linolénico (ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoico), ácido gamma-linolénico (ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico), ácido di-homo-gamma-linolénico (ácido (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-eicosatrienoico), ácido araquidónico (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido erúxico (ácido (Z)-13-docosenoico), ácido nervónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undeceniloico, así como sus
- 45
- 50
- 55

mezclas.

Si se usa un tensioactivo TD de la fórmula (I) con  $x = 1$ , en la cual  $Y = NR^1R^2$ , entonces el tensioactivo TD es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en amidas de ácidos grasos de una mono- o dialcanolamina, de modo particular preferiblemente de diisopropanolamina o de dietanolamina. La preparación de amidas puede ocurrir de acuerdo con los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, así como por ejemplo los descritos en los documentos DE 1802500; DE 1802503, DE 1745443, DE 1745459 o US 3578612. Para ello pueden usarse como materias primas, por ejemplo los correspondientes ácidos carboxílicos y la formación de amida puede tener lugar con escisión de agua. Así mismo, pueden usarse ésteres de ácidos carboxílicos, como por ejemplo metilésteres, en los que entonces se escinde metanol. De modo particular se prefiere el uso de glicéridos de las grasas y aceites de ocurrencia natural, en los que la glicerina que surge en la formación de la amida, puede permanecer en la mezcla de reacción. Así mismo, por ejemplo en la reacción de triglicéridos con aminas, en la mezcla de reacción pueden estar presentes aun di- y mono-glicéridos, cuando se eligen de manera correspondiente las condiciones de reacción. Por uso de ésteres de ácidos carboxílicos se usan dado el caso los correspondientes catalizadores, como por ejemplo alcoholatos, lo que hace posible una formación de amida en condiciones relativamente suaves, en comparación con la escisión de agua mencionada anteriormente. En el uso de aminas con funcionalidad más alta (dietilentriamina (DE-TA), 2-(2-aminoetilamino)etanol (AEEA), tris(hidroximetil)-aminometano (TRIS)), en la fabricación de las amidas pueden formarse también las correspondientes amidas cíclicas como imidazolininas u oxazolininas.

En caso que en la formación de amidas se use un catalizador básico, puede ser ventajoso ejecutar a continuación una neutralización con una cantidad correspondiente de ácido orgánico o inorgánico. Los compuestos adecuados son conocidos por los expertos.

De modo particular se prefiere la neutralización de las amidas preparadas mediante catálisis básica, con anhídridos de ácidos dicarboxílicos orgánicos, puesto que éstos pueden reaccionar con las funciones OH o -NH que están disponibles y están unidas con ellos, y con lo cual no pueden surgir posteriormente como emisión en la espuma lista, en forma de ácidos carboxílicos libres. Además, por ejemplo en el uso de alcoholatos alcalinos en la neutralización, se forman los correspondientes ésteres, de modo que del sistema no se desprenden alcoholes libres.

Los anhídridos orgánicos preferidos son anhídridos cíclicos como por ejemplo anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídridos alquilsuccínicos, como anhídrido dodecilsuccínico o anhídrido poliisobutilensuccínico, así mismo son adecuados los productos de adición de anhídrido maleico sobre correspondientes poliolefinas como por ejemplo polibutadienos, copolímeros de anhídrido maleico y olefinas, copolímeros de estireno y anhídrido maleico, copolímero de viniléter y anhídrido maleico, así como en general copolímeros que contienen anhídrido maleico como monómero, anhídrido ftálico, dianhídrido de ácido benzofenontetracarboxílico, anhídrido piromelítico, anhídrido itacónico o estructuras similares. Son ejemplos de anhídrido obtenibles comercialmente de esta clase, por ejemplo los tipos Poilvest® de Evonik Degussa GmbH o tipos Ricon® MA de Sartomer.

Todas las etapas de reacción pueden ser ejecutadas en ausencia de solvente o también en solventes adecuados. En el uso de solventes, el contenido de "sustancia activa" puede estar en el intervalo de 10 a 99 % en masa, preferiblemente 20 a 98 % en masa, de modo particular preferiblemente 30 a 97 % en masa, referida a la totalidad de la composición.

Para la fabricación de los tensioactivos de la fórmula (I) con  $x = 1$  pueden usarse como ácidos carboxílicos por ejemplo ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos tetracarboxílicos a base de hidrocarburos alifáticos o aromáticos o sus derivados.

Son ejemplos de radicales alquilo de los ácidos monocarboxílicos por ejemplo: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, y similares, aquí se prefieren ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico.

Son ejemplos de grupos alqueno por ejemplo: etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, y similares.

Son ejemplos de ácidos aromáticos por ejemplo: arilo y alquilarilo (alquilarilo está especificado como un grupo alquilo o -arilalquilo sustituido con arilo), como por ejemplo: fenilo, fenilo sustituido con alquilo, naftilo, naftilo sustituido con alquilo, toluilo, bencilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, propil-2-feniletilo, salicilo y similares.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden ser por ejemplo: ácido isoftálico, ácido tereftálico o ácido ftálico. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos pueden usarse por ejemplo: ácido succínico, ácido malónico, ácido adípico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido cítrico.

Como ácidos con funcionalidad superior pueden usarse por ejemplo: ácido trimesínico, ácido piromelítico, ácido benzofenontetracarboxílico.

Los ácidos preferidos son ácidos grasos de cadena recta saturados o insaturados con hasta 40 átomos de C como por ejemplo ácido butírico (ácido butanoico), ácido caproico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico),  
 5 ácido cáprico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido elaidico (ácido (E)-9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (ácido (Z)-11-octadecenoico), ácido linoleico (ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico), ácido alpha-linoléico (ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoico), ácido gamma-linoléico (ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico), ácido di-homo-gamma-linoléico (ácido (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-eicosatrienoico), ácido araquidónico (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido erúxico (ácido (Z)-13-docosenoico), ácido nervónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undecenílico, así como sus mezclas, como por ejemplo ácido de aceite de colza, ácido graso de soja, ácido graso de girasol, ácido graso de cacahuete y ácido graso de aceite de tall. Además, pueden usarse ácidos grasos diméricos y oligoméricos, como como surgen en la formación de oligómeros de ácidos grasos insaturados.

Las fuentes de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos adecuados de modo particular de glicéridos pueden ser grasas, aceites o ceras vegetales o animales. Por ejemplo pueden usarse: manteca de cerdo, sebo de res, grasa de ganso, grasa de pato, grasa de pollo, grasa de caballo, aceite de ballena, aceite de pescado, aceite de palma, aceite  
 20 de oliva, aceite de aguacate, aceites de semillas, aceite de coco, aceite de núcleo de palma, manteca de cacao, aceite de algodón, aceite de semilla de calabaza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de semilla de uva, aceite de sésamo, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de cacahuete, aceite de lupino, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de ricino, aceite de jatropa, aceite de nuez, aceite de jojoba, lecitina por ejemplo a base de soja, colza o girasol, aceite de hueso, aceite de garra, aceite de borraja, lanolina,  
 25 aceite de emú, sebo de venado, aceite de marmota, aceite de visón, aceite de borraja, aceite de cártamo, aceite de cáñamo, aceite de calabaza, aceite de onagra, aceite de tall, así como cera carnauba, cera de abejas, cera candelilla, cera ouricuri, cera de caña de azúcar, cera de retamo, cera de caranday, cera de rafia, cera de esparto, cera de alfalfa, cera de bambú, cera de cáñamo, cera de abeto Douglas, cera de corcho, cera de sisal, cera de lino, cera de algodón, cera de dammar, cera de té, cera de café, cera de arroz, cera de adelfa, cera de abejas o cera de lana.

Para la preparación de compuestos de la fórmula (I) con  $x = 1$  son hidroxilaminas adecuadas que exhiben por lo menos una función OH, por ejemplo: dietanolamina, monoetanolamina, diisopropanolamina, isopropanolamina, diglicolamina (2-(2-aminoetoxi)etanol), 3-amino-1-propanol y polieteraminas como Polyeteramin D 2000 (BASF), Polyeteramin D 230 (BASF), Polyeteramin T 403 (BASF), Polyeteramin T 5000 (BASF) o también los correspondientes tipos de Jeff-amin®- de Huntsman.

Los compuestos adecuados de acuerdo con la invención de la fórmula (I) con  $x = 1$  pueden ser también amidas con funciones con OH o NH obtenibles comercialmente, como por ejemplo de Evonik Goldschmidt: Rewomid® DC 212 S, Rewomid® DO 280 SE, Rewocid® DU 185 SE, Rewolub® KSM, REWOMID® C 212, REWOMID® IPP 240, REWOMID® SPA, Rewopon® IM AO, Rewopon® IM AN o Rewopon® IM R 40, así como DREWPLAST® 154,  
 40 NINOL® 1301, NINOL® 40-CO, NINOL® 1281, NINOL® COMF, NINOL® M-10 y dietanolamidias etoxiladas como NINOL® C-4 I, NINOL® C-5, NINOL® 1301 de Stepan o DACAMID® MAL y DACAMID® DC de Sasol. Preferiblemente la formación de amida es ejecutada con un déficit de amina, de modo que en el producto final está presente tan poco como sea posible o incluso ya no está presente amina libre. Puesto que, debido a su efecto irritante o cáustico, en general las aminas no tienen propiedades toxicológicas ventajosas, es deseable y ventajosa una minimización de la fracción de aminas. Se prefieren las fracciones de amina en la mezcla usada de acuerdo con la invención, en particular las fracciones de compuestos que portan grupos amina primarios y secundarios, menores a 5 % en peso, de modo particular preferiblemente menores a 3 % en peso, en particular preferiblemente menores a 1 % en peso, referidos a la suma de aminas y amidas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una composición (ZP), que por lo menos contiene por lo menos un poliol y por lo menos un catalizador que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato.

El poliol es de acuerdo con la invención diferente de los tensioactivos TD usados. En el sentido de esta invención, los polioles adecuados son todos los compuestos de por sí conocidos por los expertos. Los polioles preferidos son todos los polieterpolioles y poliesterpolioles utilizados usualmente para la fabricación de espuma de poliuretano. De modo correspondiente a las propiedades requeridas de las espumas, se usan polioles correspondientes, como se describen por ejemplo en los documentos: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828 A2, US 2007/0238800, US 6359022 B1 o WO 96 12759 A2. Así mismo, en diferentes documentos de patente, como por ejemplo en los documentos WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1 678 232 se

describen polioles a base de aceites vegetales utilizables preferiblemente.

Los polieteralcoholes usados de acuerdo con la invención son utilizados usualmente en la mezcla con otros compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. Como compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato, que pueden ser usados conjuntamente con los polieteralcoholes usados de acuerdo con la invención, se usan en particular polieteralcoholes y/o poliesteralcoholes con números de OH en el intervalo de 100 a 1200 mg de KOH/g. Los poliesteralcoholes usados conjuntamente con los polieteralcoholes utilizados de acuerdo con la invención son preparados mayormente mediante condensación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos.

Los otros polieteralcoholes usados conjuntamente con los polieteralcoholes utilizados de acuerdo con la invención tienen mayormente una funcionalidad entre 2 y 8, en particular de 3 a 8.

En particular se usan polieteralcoholes, que son preparados de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alqueno en presencia de catalizadores, preferiblemente aminas y/o hidróxidos alcalinos.

Como óxidos de alqueno se usan mayormente óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Como moléculas iniciadoras se usan en particular compuestos con por lo menos 2, preferiblemente 4 a 8 grupos hidroxilo o con por lo menos dos grupos amino primarios en la molécula.

Las moléculas iniciadoras adecuadas son elegidas por ejemplo de entre el grupo que contiene anilina, EDA, TDA, MDA y PMDA, de modo particular preferiblemente del grupo que contiene TDA y PMDA. En particular se usa TDA. Para el uso de TDA pueden utilizarse todos los isómeros, solos o en cualquier mezcla mutua. En particular pueden usarse 2,4-TDA, 2,6-TDA, mezclas de 2,4-TDA y 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4-TDA, mezclas de 3,4-TDA y 2,3-TDA, así como mezclas de todos los isómeros mencionados. 2,3-TDA y 3,4-TDA son denominados frecuentemente también como orto-TDA o como TDA vecinal. La TDA puede ser exclusivamente TDA vecinal. En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención preferida de modo particular, la TDA consiste en hasta por lo menos 90 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta por lo menos 95 % en peso y en particular hasta por lo menos 99 % en peso, referida en cada caso al peso de TDA, de TDA vecinal.

Como moléculas iniciadoras con por lo menos 2, preferiblemente 3 a 8 grupos hidroxilo en la molécula, se usan preferiblemente trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, aceite de ricino, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina. Los polieteralcoholes poseen una funcionalidad de preferiblemente 2 a 8 y número de hidroxilo de preferiblemente 100 mg de KOH/g a 1200 mg de KOH/g y en particular 120 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, caracterizado porque el por lo menos un polioli es elegido del grupo consistente en polieteralcoholes y poliesteralcoholes.

Por ejemplo en los documentos WO 2011/134866 A2, WO 2011/134856 A1, EP 1 138 709 A1, WO 2006/037540 A2, DE 41 21 161 A1 y WO 2011/107374 A1 se divulgan otros polioles adecuados.

Como catalizador que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato, se usa preferiblemente un catalizador adecuado para la reacción entre isocianato-polioli y/o isocianato-agua y/o trimerización de isocianato. En el sentido de esta invención, los catalizadores adecuados son preferiblemente catalizadores que catalizan la reacción de gel (isocianato-polioli), la reacción propelente (isocianato-agua) y/o la di- o trimerización del isocianato. Los ejemplos típicos de catalizadores son las aminas trietilamina, dimetilciclohexilamina, tetrametiletilendiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilendiamina, pentametildipropilendiamina, trietilendiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina, N,N-dimetilbencilamina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol y bis(dimetilaminoetil)éter, compuestos de estaño como dibutil estaño dilaurato, sales de amonio y sales de potasio como acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio. Por ejemplo en los documentos EP 1985642, EP 1985644, EP 1977825, US 2008/0234402, EP 0656382 B1, US 2007/0282026 A1 y en los documentos de patente allí citados se mencionan catalizadores adecuados.

Las cantidades de catalizadores preferiblemente presentes en la composición (ZP) son determinadas por el tipo de catalizador y están usualmente en el intervalo de 0,05 a 5 partes en masa, referidas a 100 partes en masa de la

composición (ZP) o 0,1 a 5 partes en masa referidas a 100 partes en masa de la composición (ZP) para las sales de potasio y amonio.

De acuerdo con la invención, la reacción de la composición (Z1) con el poliisocianato ocurre en presencia de un agente de formación de núcleo y un agente propelente como se describió anteriormente, en la que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente. Preferiblemente el agente propelente es un agente propelente físico, es decir un líquido fácilmente volátil (temperatura de ebullición inferior a 100 °C, preferiblemente inferior a 70 °C) o un gas. Los agentes propelentes preferidos son hidrocarburos con 4 o 5 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, así como sus mezclas, o fluorohidrocarburos saturados o insaturados, de modo particular preferiblemente 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), trans-1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234zeE), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf), cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(Z)) y trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(E)), clorofluorohidrocarburos saturados o insaturados, de modo particular preferiblemente 1,1-dicloro -1-fluoroetano (HCFC-141b) y trans-1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HCFO-1233zd-(E)), compuestos que tienen oxígeno, de modo particular preferiblemente metilformiato o dimetoximetano, o clorohidrocarburos, de modo particular preferiblemente 1,2-dicloroetano o mezclas de estos agentes propelentes.

Además, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, en el que como agente propelente está presente por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo que comprende ciclo-, iso- y n-pentano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), trans-1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze(E)), 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf), cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(Z)), trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336mzz(E)), 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), trans-1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFO-1233zd-(E)), cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233zd(Z)), HCFO-1233zd(E), metilformiato y dimetoximetano.

Las cantidades de uso preferidas de agente propelente físico están determinadas por la densidad deseada de la espuma que va a fabricarse y están típicamente en el intervalo de 5 a 40 partes en masa, referidas a 100 partes en masa de la composición (ZP).

Aparte de los agentes propelentes físicos pueden estar presentes también agentes propelentes químicos, como por ejemplo agua o ácido fórmico, que pueden reaccionar con isocianatos con producción de gases. Como agentes propelentes se excluyen preferiblemente aquellos que caen bajo la siguiente definición de los agentes de formación de núcleo presentes en la composición.

Como agente de formación de núcleo se usa de acuerdo con la invención por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo que comprende hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado.

Los hidrocarburos perfluorados pueden ser saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos. También pueden contener átomos de oxígeno, por ejemplo en forma de grupos alcohol, -éter, -carbonilo o -carboxilo.

En el marco de la presente invención, los agentes preferidos de formación de núcleo son hidrocarburos perfluorados, de modo particular preferiblemente perfluoropentano C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, perfluorohexano C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, perfluorociclohexano C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, perfluoroheptano C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> y perfluorooctano C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>.

Otras clases preferidas son las olefinas perfluoradas así como sus dímeros y oligómeros, de modo particular preferiblemente olefinas con las fórmulas químicas C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>14</sub> y C<sub>8</sub>F<sub>16</sub>, de modo muy particular preferiblemente el dímero de 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-propeno, en particular 1,1,1,2,3,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluorometil)pent-2-eno o 1,1,1,3,4,4,5,5,5-nonafluoro-2-(trifluorometil)pent-2-eno o mezclas de ellos.

De acuerdo con ello, según otra forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, caracterizado porque el agente de formación de núcleo es por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados y éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, caracterizado porque el agente de formación de núcleo es elegido de entre el grupo consistente en perfluoropentano C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>, perfluorohexano C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>, perfluorociclohexano C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, perfluoroheptano C<sub>7</sub>F<sub>16</sub>, perfluorooctano C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>, y/o una o varias olefinas perfluoradas de las fórmulas químicas C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>, C<sub>7</sub>F<sub>14</sub>, C<sub>8</sub>F<sub>16</sub>, dímeros de 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-propeno, metoxiheptafluoropropano, metoxinonafluorobutano y/o etoxinonafluorobutano.

Si como agentes de formación de núcleo se usan éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado, entonces al respecto se trata preferiblemente de metil- o etiléteres de radicales hidrocarburo perfluorado, preferiblemente de metoxiheptafluoropropano, metoxinonafluorobutano, etoxiheptafluoropropano o etoxinonafluorobutano.

- 5 El agente de formación de núcleo debería exhibir preferiblemente una temperatura de ebullición (a presión normal) en el intervalo de -20 °C a 150 °C, preferiblemente en el intervalo de 0 °C a 120 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 20 °C a 100 °C.

La cantidad de uso de agente de formación de núcleo está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 partes en masa, preferiblemente de 0,2 a 5 partes en masa, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 3 partes en masa, referida a 100 partes en masa de la composición (ZP).

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a una composición (ZS) estabilizada como se describió anteriormente, caracterizada porque el agente de formación de núcleo es usado en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 10 partes en masa, referida a 100 partes en masa de la composición (ZP).

15 Los componentes preferidos de poliol contienen azúcar/glicerina y/o polioles iniciados con azúcar, iniciados con sorbitol e iniciados con TDA, de modo muy particular polioles iniciados con vic-TDA. Los agentes de formación de núcleo preferidos de modo particular son olefinas perfluoradas, y compuestos con radicales perfluorados, que tienen una función ceto o -carbonilo.

Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse otros componentes como por ejemplo estabilizantes de espuma, agentes de entrecruzamiento, agentes ignífugos, materiales de relleno, colorantes, antioxidantes y espesantes/aditivos de reología. Preferiblemente estos otros componentes no son tensioactivos TD. Los otros componentes pueden estar presentes en la composición (ZS), (Z1), (Z2) y/o (ZP). Preferiblemente los otros componentes están presentes en las composiciones (ZS), (Z1) y/o (ZP), preferiblemente en las composiciones (ZS), (Z1) y (ZP), de modo particular preferiblemente en la composición (ZP).

25 Como estabilizantes de espuma pueden estar presentes sustancias con actividad superficial, que son diferentes de los tensioactivos TD, preferiblemente tensioactivos de silicona (copolímeros de poliéter-polidimetilsiloxano). Las cantidades típicas de uso de estabilizantes de espuma, preferiblemente estabilizantes de espuma de polietersiloxano están en 0,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de la composición (ZP), preferiblemente en 1 a 3 partes en masa por 100 partes en masa de la composición (ZP). Por ejemplo en los documentos EP 1873209, EP 1544235, DE 10 2004 001 408, EP 0839852, WO 2005/118668, US 20070072951, DE 2533074, EP 1537159 EP 533202, US 3933695, EP 0780414, DE 4239054, DE 4229402 y EP 867464 se describen tensioactivos adecuados de silicona y son distribuidos por ejemplo bajo el nombre de marca Tegostab® de la compañía Evonik Industries. La preparación de los siloxanos puede ocurrir como se describe en el estado de la técnica. Por ejemplo en los documentos US 4,147,847, EP 0493836 y US 4,855,379 se describen ejemplos adecuados de modo particular para la fabricación.

35 Como agentes ignífugos pueden usarse de acuerdo con la invención todos los agentes ignífugo conocidos y adecuados para la fabricación de espumas de poliuretano. En el sentido de esta invención, son agentes ignífugos adecuados preferiblemente los compuestos de fósforo líquidos orgánicos, como fosfatos orgánicos libres de halógeno, por ejemplo trietilfosfato (TEP), difenilcresilfosfato (DPK), tricresilfosfato (TPK), fosfatos halogenados, por ejemplo tris(1-cloro-2-propil)fosfato (TCPP) y tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP) y fosfonatos orgánicos, por ejemplo dimetilmetanofosfonato (DMMP), dimetilpropanofosfonato (DMPP), o sólidos como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Además, son adecuados como agentes ignífugos los compuestos halogenados, por ejemplo polioles halogenados, así como sólidos como grafito expandido y melamina.

45 Preferiblemente los agentes ignífugos son compuestos que contienen fósforo y/o halógeno, en particular bromo. Sin embargo, pueden usarse también agentes ignífugos a base de boro. Preferiblemente el agente ignífugo es elegido de entre el grupo consistente en compuestos polibromados y compuestos orgánicos de fósforo. Los compuestos polibromados son todos los compuestos que contienen por lo menos dos átomos de bromo por molécula. Los compuestos polibromados preferidos son en particular: pentabromotolueno, pentabromofenilaliléter, pentabromoetilbenceno, decabromodifenilo, óxido de pentabromodifenilo, óxido de octabromodifenilo, óxido de decabromodifenilo, etilenbis(tetrabromoftalimida), tetradecabromodifenoxibenceno, ésteres-éteres de anhídrido tetrabromoftálico, tetrabromoneopentilglicol y sus derivados.

50 Los compuestos orgánicos de fósforo son compuestos que contienen por lo menos un átomo de fósforo y por lo menos un átomo de carbono, en particular fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, fosfitos, fosfonitos, fosfinitos y óxidos de fosfina orgánicos.

En el marco de la presente invención los compuestos orgánicos de fósforo preferidos son en particular aquellos con un enlace P=O doble, en particular organofosfatos, organofosfonatos y óxidos de organofosfina. El prefijo organo

caracteriza al respecto la presencia de un compuesto orgánico en el sentido mencionado anteriormente, y no está limitado a la presencia de un enlace C-p. Bajo los organofosfatos se entienden los compuestos orgánicos en los cuales los grupos P-OH del ácido fosfórico son reemplazados por P-OR, en los que cada R puede ser igual o diferente y representa independientemente uno de otro un radical orgánico, en particular un grupo hidrocarburo, que puede ser alifático, aralifático o aromático y que puede contener otros grupos funcionales.

Bajo organofosfonato se entienden los compuestos orgánicos en los cuales los grupos P-OH del ácido fosfórico son reemplazados por P-OR y los grupos P-h por P-R, en los que cada R puede ser igual o diferente y representa independientemente uno de otro un radical orgánico, en particular un grupo hidrocarburo que puede ser alifático, aralifático o aromático y que puede contener otros grupos funcionales. Bajo óxido de organofosfina se entienden compuestos orgánicos de la estructura  $R_3P=O$ , en la que cada R puede ser igual o diferente y representa independientemente uno de otro un radical orgánico, en particular un grupo hidrocarburo que puede ser alifático, aralifático o aromático y que puede contener otros grupos funcionales.

Los derivados preferidos de ácido organofosfórico son aquellos de la estructura  $OP(OR)_3$ , en la que cada R es independientemente uno de otro un grupo hidrocarburo alifático, aralifático o aromático con de 1 a 20 átomos de carbono, que puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo uniones éter, átomos de halógeno así como grupos reactivos frente a isocianato, en particular grupos OH y/o grupos  $NH_2$ . Los organofosfatos preferidos son en particular triaril- y trialquilfosfatos como difenilresilfosfato, tricresilfosfato, trietilfosfato, 2- etilhexildifenilfosfato y 1 ,3-fenilentetrafeniléster de ácido fosfórico así como tris-(2-cloropropil)-fosfato.

Los organofosfonatos preferidos son aquellos de la estructura  $RPO(OR)_2$ , en la que cada R es independientemente uno de otro un grupo hidrocarburo alifático, aralifático o aromático con de 1 a 20 átomos de carbono, que puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo enlaces éter, átomos de halógeno así como grupos reactivos frente a isocianato, en particular grupos OH y/o grupos  $NH_2$ . Los organofosfonatos preferidos son en particular triaril- y trialquilfosfonatos, dietil-N,N-bis(2-hidroxi)aminometilfosfonato, compuestos de tetraalquildifosfonato, dimetilmetanofosfonato, dietilfosfonato y similares, así como polioles de fósforo y derivados oxoalquilados de ácido alquilfosfónico.

Los óxidos de organofosfina preferidos son aquellos de la estructura  $OPR_3$ , en la que cada R es independientemente uno de otro un grupo hidrocarburo alifático, aralifático o aromático con de 1 a 20 átomos de carbono, que puede portar otros grupos funcionales, como por ejemplo enlaces éter, átomos de halógeno así como grupos reactivos frente a isocianato, como por ejemplo enlaces éter, átomos de halógeno así como grupos han reactivos frente a isocianato, en particular grupos OH y/o grupos NH. Los óxidos de organofosfina preferidos son en particular óxido de bis(hidroxi)isobutilfosfina, óxido de bis(3-hidroxi)isobutilfosfina, óxido de trietilfosfina, óxido de dimetildecilfosfina, óxido de tributilfosfina, óxido de tris(2- etilhexil)fosfina, óxido de metildifenilfosfina, óxido de trioctilfosfina, óxido de trifenilfosfina y óxido de tris(2-metilfenil)fosfina.

Los agentes ignífugos mencionados anteriormente pueden ser usados individualmente o como combinación de dos o varios de los compuestos mencionados anteriormente. Los agentes ignífugos pueden contener como se citó anteriormente, uno o varios grupos funcionales.

Los agentes ignífugos preferidos de modo particular son los siguientes: tris(2-cloro-1-metiletil)fosfato, dietilfosfonato , dimetilpropilfosfonato, tri(isopropilfenil)fosfato (Reofos 95), cloroalquilfosfatoéster oligomérico (Fyrol 99), resorcinol-bis(difenilfosfato), 2-(2-hidroxi)etil-2-hidroxi)propil-3,4,5,6-tetrabromoftalato, óxido de bis(hidroxi)isobutilfosfina, óxido de bis(3- hidroxi)isobutilfosfina y óxido de trioctilfosfina.

Como otros aditivos pueden usarse de acuerdo con la invención también otros componentes conocidos de acuerdo con el estado de la técnica, como por ejemplo poliéteres, nonilfenoletoxilatos o tensioactivos no iónicos, en los que ninguno es tensioactivo de acuerdo con la definición para los tensioactivos TD.

La presente invención se refiere también a un kit para la preparación de una composición (ZS) estabilizada para la fabricación de una espuma de poliuretano o de poliisocianurato, que consiste en una composición (Z1) y una composición (Z2), así como una composición (ZS) estabilizada como se describió anteriormente. Los componentes preferidos de las respectivas composiciones del kit o de la composición (ZS) estabilizada son los compuestos preferidos descritos previamente en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Las composiciones (ZS) estabilizadas de acuerdo con la invención pueden ser usadas por ejemplo para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato, en particular espumas duras. Para ello reacciona, en particular forma espuma, una composición (ZS) estabilizada de acuerdo con la invención con un componente de isocianato. Al respecto, pueden añadirse directamente los componentes de isocianato a la composición estabilizada, por ejemplo poco antes de la verdadera reacción. Sin embargo, preferiblemente la composición (ZS) estabilizada reacciona con un componente de isocianato almacenado separadamente.

5 En el marco de la presente invención, en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse todos los poliisocianatos adecuados. Como componente de isocianato son utilizables todos los compuestos de isocianato adecuados para la fabricación de espumas de poliuretano, en particular espumas duras de poliuretano o de poliisocianurato. Preferiblemente el componente de isocianato exhibe uno o varios isocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato.

Los isocianatos polifuncionales pueden ser usados en particular también como mezclas. Los isocianatos polifuncionales que entran en consideración exhiben dos (denominados en lo sucesivo diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

10 En detalle, se mencionan como ejemplo: 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano-diisocianato y, para la fabricación de espumas duras de poliuretano, en particular mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano-diisocianatos y polifenil-polimetilendiisocianatos (MDI crudo).

15 En particular son adecuados 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (MDI), 2,4'- y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o p-fenilendiisocianato (PPDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-1,5-diisocianato, 2-etilbutileno-1,4-diisocianato, penta-metileno-1,5-diisocianato, butileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil) ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexanodiisocianato y 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciiclohexilmetanodiisocianato. Como isocianatos polifuncionales se prefieren los isocianatos aromáticos. De modo particular como isocianatos polifuncionales se prefieren:

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

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

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

35 Como isocianato polifuncional se prefiere de modo particular el difenilmetanodiisocianato oligomérico. El difenilmetanodiisocianato oligomérico (denominado en lo sucesivo MDI oligomérico) es una mezcla de varios productos oligoméricos de condensación y con ello derivados de difenilmetanodiisocianato (MDI). Los isocianatos polifuncionales pueden estar constituidos preferiblemente también por mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI oligomérico.

40 El MDI oligomérico contiene uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad mayor 2, en particular 3 o 4 o 5. El MDI oligomérico es conocido y es denominado frecuentemente como polifenilpolimetilendiisocianato o también como MDI polimérico. El MDI oligomérico está constituido usualmente también por una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Usualmente se utiliza el MDI oligomérico con mezcla con MDI monomérico. La funcionalidad (promedio) de un isocianato, que contiene MDI oligomérico, puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, en particular de 2,4 a 3,5, en particular de 2,5 a 3. Una mezcla así de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades, es en particular MDI crudo, que en la preparación de MDI surge usualmente catalizado con ácido clorhídrico, como producto intermedio en la preparación de MDI crudo.

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

Además, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente, caracterizado porque el por lo menos un poliisocianato es elegido de entre el grupo consistente en isocianatos polivalentes aromáticos.

50 En los documentos EP 1 712 578 A1, EP 1 161 474, WO 058383 A1, US 2007/0072951 A1, EP 1 678 232 A2 y der WO 2005/085310 se mencionan ejemplos de isocianatos adecuados.

La relación de polioliol a isocianato, expresada como índice, está de acuerdo con la invención preferiblemente en el intervalo de 100 a 450, preferiblemente 100 a 150. Al respecto, el índice describe la relación del isocianato realmente usado al isocianato calculado (para una reacción estequiométrica con polioliol). Un índice de 100 representa

una relación molar de grupos reactivos de 1 a 1.

Las condiciones adecuadas de reacción para la transformación de la composición (Z1) o la composición (ZS) estabilizada con el poliisocianato son conocidas por los expertos.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de espumas de poliuretano, en particular espumas duras de poliuretano, puede ser ejecutado de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo en el procedimiento de mezcla manual o preferiblemente con ayuda de máquinas formadoras de espuma. Si el procedimiento es ejecutado mediante máquinas productoras de espuma, pueden usarse máquinas de alta presión o de baja presión. El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado tanto de manera discontinua, como también continua.

10 En "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Vol. A21, VCH, Weinheim, 4a edición 1992, pp. 665 a 715 se encuentra una representación resumida del estado de la técnica, de las materias primas utilizables y procedimientos aplicables.

15 Mediante el uso de la composición (ZS) estabilizada de acuerdo con la invención para la fabricación de espumas duras de poliuretano o mediante el procedimiento de acuerdo con la invención son accesibles espumas ventajosas de poliuretano.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a una espuma de poliuretano o de poliisocianurato, obtenible u obtenida mediante un procedimiento como se describió anteriormente. La presente invención se refiere también a una espuma de poliuretano o de poliisocianurato, obtenible u obtenida usando un kit como se describió anteriormente

20 Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención exhiben en particular buenas propiedades de aislamiento del calor.

En el sentido de esta inversión, una formulación preferida de espuma dura de poliuretano o de poliisocianurato da una densidad de 20 a 150 kg/m<sup>3</sup> y tiene preferiblemente la composición mencionada en la tabla 2.

Tabla 2:

Composición de una formulación de espuma dura de poliuretano o de poliisocianurato de acuerdo con la invención			
Composición		Componente	Partes en peso
ZS	Z1	Poliol	10-98
		Catalizador de amina	0,05 a 5
		Catalizador de trimerización de potasio	0 a 5
		Estabilizante de espuma	0,5 a 5
		Agua	0,1 a 5
	Agente ignífugo	0 a 50	
			Suma 100
	TD	Tensioactivo	0,05 a 10
Z2		Agente propelente	5 a 40
		Agentes de formación de núcleo	0,1 a 10
Índice de isocianato: 80 - 500			

Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención, en particular espumas duras de poliuretano, que contienen por lo menos un tensioactivo TD como se definió anteriormente y/o un producto de reacción del tensioactivo TD con componente de isocianato, y por lo menos un agente de formación de núcleo, como se definió previamente, se distinguen porque la relación de masa de agente de formación de núcleo a estos tensioactivos TD está en el intervalo de 10 a 1 a 1 a 10, preferiblemente en el intervalo de 5 a 1 a 1 a 5, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 3 a 1 a 1 a 3. Preferiblemente las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención, en particular espumas duras poliuretano o de poliisocianurato contienen de 0,03 a 5 % en masa, preferiblemente 0,3 a 2,5 % en masa y de modo particular preferiblemente de 0,75 a 1,35 % en masa de tensioactivo TD en forma enlazada y/o no enlazada.

La presente invención se refiere también a espumas de poliuretano o de poliisocianurato que contienen por lo menos un tensioactivo TD, como se definió anteriormente, y/o un producto de reacción del tensioactivo TD con componente de isocianato, y por lo menos un agente de formación de núcleo, como se definió anteriormente, caracterizado porque la relación en masa de agentes de formación de núcleo a los tensioactivos TD está en el intervalo de 10 a 1 a 1 a 10.

Las espumas de poliuretano preferidas de acuerdo con la invención, en particular espumas duras de poliuretano, que fueron fabricadas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención o el uso de la composición (ZS) estabilizada de acuerdo con la invención, exhiben en estado fresco (es decir curadas por 24 h a temperatura ambiente), medida usualmente a 23 °C, una conductividad del calor inferior a 21 mW/m•K, preferiblemente inferior a 20 mW/m•K, determinada mediante un aparato de medición de conductividad térmica de 2 placas "Lambda Control" de la compañía Hesto.

Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención (espumas de poliuretano o de poliisocianurato), en particular espumas duras de poliuretano, pueden ser usadas como o para la fabricación de materiales aislantes, preferiblemente placas aislantes, elementos en sándwich, reservorios para agua caliente, calderas, equipos para enfriamiento, espumas aislantes, aparatos para refrigeración o aparatos de congelación.

Con ello, la presente invención se refiere también al uso de una espuma de poliuretano o de poliisocianurato como se describió anteriormente como o para la fabricación de materiales aislantes, preferiblemente placas aislantes, elementos en sándwich, reservorios para agua caliente, calderas, equipos para enfriamiento, espumas aislantes, aparatos para refrigeración o aparatos de congelación.

Además, la presente invención se refiere a una placa aislante, elemento en sándwich, reservorio para agua caliente, caldera, equipos para enfriamiento, espuma aislante, aparato de refrigeración o aparato de congelación, que como material aislante exhibe una espuma de poliuretano como se describió anteriormente.

Los aparatos de refrigeración de acuerdo con la invención se distinguen porque como material aislante exhiben una espuma de poliuretano de acuerdo con la invención (espuma de poliuretano o de poliisocianurato), en particular espuma dura de poliuretano.

En los ejemplos que se citan a continuación se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que debiera limitarse la invención, cuyo ámbito de aplicación surge a partir de la totalidad de la descripción y las reivindicaciones, a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

### Ejemplos:

1. Procedimientos generales:

1.1 Medición del número de hidroxilo:

Los números de hidroxilo fueron determinados de acuerdo con DIN53240.

1.2 Preparación de la composición (ZS) estabilizada:

La composición estabilizada es obtenida de acuerdo con lo siguiente:

Mediante mezcla de los componentes se prepara una composición (ZP) consistente en mezcla de polioliol, mezcla de catalizador, estabilizante y agua en las cantidades indicadas en los ejemplos, y entonces se suministra. Se añade bajo agitación el tensioactivo TD, como se describe en los ejemplos, para obtener la composición Z1. Así mismo, se obtiene la composición Z2 consistente en el agente de formación de núcleo y el agente propelente, como se indica en los ejemplos, mediante mezcla de los componentes. Bajo agitación se añade Z2 a Z1, para obtener la composición (ZS) estabilizada. Todas las composiciones Z1, Z2 y ZS son claras y a simple vista no muestran

turbidez o formación de gotas perceptibles.

1.3. Determinación de la turbidez de la ZS:

5 Como se describe en general bajo 1.2, se coloca el componente (ZP) de polioliol en un matraz de tres cuellos con agitación mecánica y termómetro, y a continuación se añade el tensioactivo TD como se describe en los ejemplos, para obtener una composición Z1. Entonces se añade una composición Z2 consistente en el agente de formación de núcleo y el agente propelente, como se indica en los ejemplos. El matraz es cerrado de modo hermético a los gases y se agita la mezcla por aproximadamente 30 min con un agitador Vollrath con 1500 rpm a temperatura ambiente. La mezcla obtenida es almacenada en condiciones de hermeticidad a los gases, a temperatura ambiente y se determina ópticamente la turbidez. Al respecto, se habla de una solución clara, cuando a simple vista no es reconocible una separación de fases o formación de gotas.

2. Fabricación de espumas duras de poliuretano

2.1 Datos para los materiales de carga:

Mezcla de polioliol consistente en:

Polioliol 1: Polieterol a base de sacarosa, glicerina y óxido de propileno.

Polioliol 2: Polieterol a base de vic-TDA, óxido de propileno.

Polioliol 3 Polieterol a base de vic-TDA, óxido de etileno y óxido de propileno.

15 La mezcla de polioliol usada en los ejemplos consiste en los polioliolos 1 a 3 mencionados anteriormente, en los que el polioliol 1 está presente entre 40-70%, el polioliol 2 entre 15-50% y el polioliol 3 entre 5-25%.

Mezcla de catalizador consistente en:

Catalizador 1: Dimetilciclohexilamina

Catalizador 2: Pentametildietilentriamina

Catalizador 3: Tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina

La mezcla de catalizador usada en los ejemplos consiste en los catalizadores 1 a 3 mencionados anteriormente, en los que el catalizador 1 está presente entre 20-60%, el catalizador 2 entre 20-50% y el catalizador 3 entre 15-40%.

Estabilizante: Estabilizante de silicona de Evonik, por ejemplo Tegostab B8467

Agente propelente: 1 Ciclopentano (CP95)

Agente propelente: 2 Ciclopentano/isopentano 70/30 (CP70)

Agente propelente: 3 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa)

Agentes formación núcleo: de FA-188 (de 3M)  
de

Tensioactivo 1: TD Isotridecanol N de BASF

Tensioactivo 2: TD Cocoamida DEA (REWOMIDO DC 212 S de Evonik Industries AG, HLB = 4,1)

## ES 2 764 214 T3

Tensioactivo TD 3 Laureth-23 (TEGO® Alkanol L 23 de Evonik Industries AG, HLB = 10,3)  
(V):

Tensioactivo TD 4 Cetareth-29 (Emuldac AS-25 de Sasol, HLB = 10,4)  
(V):

Isocianato: MDI polimérico (Lupranat® M20) de BASF

El valor HLB de los tensioactivos usados fue calculado con ayuda del método de incrementos de acuerdo con Griffin según la tabla 1.

### 2.2 Ensayos de laboratorio:

- 5 Se atemperaron a  $20 \pm 0,5$  °C el componente de isocianato y composición (ZS) estabilizada. Al respecto, la composición estabilizada es obtenida como se describió anteriormente en 1.2. Se coloca la composición estabilizada en un vaso de 735 ml de papel (recubierto con PE), se pesa el componente de isocianato y se agita la mezcla de reacción con un agitador de discos de la compañía Vollrath. Al comienzo de la agitación se inicia el cronómetro. A continuación se determinan el tiempo de inicio, tiempo de curado y densidad bruta de acuerdo con los siguientes criterios:
- 10

El tiempo de inicio es definido como el intervalo de tiempo entre el inicio de la agitación y el inicio de la expansión en el volumen de la mezcla de reacción por formación de espuma.

El tiempo de curado describe el tiempo desde el inicio de la mezcla hasta el momento del proceso de reacción, en el cual se dejan extraer filamentos de la masa de espuma, con una barra de vidrio.

- 15 Determinación de la densidad bruta:

Después del curado de la espuma, se corta una corona de espuma. El corte es conducido en el borde del recipiente de prueba, de modo perpendicular a la dirección de crecimiento, de modo que el corte de espuma y borde superior del recipiente de prueba están en un plano. Se pesa el contenido del vaso y se calcula la densidad bruta de espumado libre (RD en  $\text{kg/m}^3$ ) de acuerdo con la fórmula de abajo.

20

$$RD = \frac{(m_1 - m_2) * 1000}{V}$$

en la que

$m_1$ = peso de la espuma y del recipiente de prueba en g

- 25  $m_2$ = peso del recipiente de prueba en g

V= Volumen del recipiente de prueba en ml

La siguiente tabla compila la formulación de los ensayos de laboratorio (datos numéricos en partes en peso) y sus resultados.

Composición			L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8(V)	L9(V)	
ZS	Z1	Z2	Mezcla de polirol	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5	92,5
			Mezcla de catalizador	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
			Estabilizante	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
			Agua	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
	Tensioactivo TD 1	3	3	2	3	3	3	3				
	Tensioactivo TD 2			1								
	Tensioactivo TD 3 (V)								3			
	Tensioactivo TD 4 (V)									3		
	Agente 1 propelente	10	15	15						15	15	
	Agente 2 propelente				10,1	15,1						
	Agente 3 propelente						19,1	28,6				
Agente de formación de núcleo	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		

Suma de las partes en peso de la ZS	114	119	119	114,1	119,1	123,1	132,6	119	119
Turbidez de la ZS								turbia	turbia
	ninguna	turbia	turbia						
<b>ZS que formó espuma con:</b>									
Lupranat® M20S	151	151	151	151	151	151	151		
<b>Propiedad</b>									
Tiempo de inicio [s]	8	10	10	8	10	10	10		
Tiempo de curado [s]	56	64	60	55	64	60	70		
Densidad bruta [g/l]	32,1	27,2	25,5	31,1	27,2	31,6	27,7		

Las fracciones de agente propelente fueron ajustadas de modo que siempre se usaron las mismas fracciones molares.

### 2.3 Resumen de los resultados:

- 5 Todas las composiciones (ZP) con diferentes tensioactivos TD (da como resultado Z1), son primero turbias después de la adición de los diferentes agentes propelentes junto con el agente de formación de núcleo (Z2). Por uso de los tensioactivos TD de acuerdo con la invención, desaparece completamente la turbidez después de pocos minutos a horas. Ya no puede observarse una separación de fases a simple vista. Cuando no se usa tensioactivo o se usa un tensioactivo TD no de acuerdo con la invención en la composición Z1, todas las ZS permanecen aún turbias después de semanas y se separan en fases.

### 2.4 Ensayos en maquina

A partir de las materias primas indicadas se preparó una composición (ZS) estabilizada como se describe bajo 1.2. Mediante un Puromaten® PU 30/80 IQ de alta presión (Elastogran GmbH) con una cantidad de descarga de 250 g/seg. se mezcló ZS con la cantidad necesaria del isocianato indicado, de modo que se alcanzó un índice de isocianato de 110. Se inyectó la mezcla de reacción en moldes atemperados con las dimensiones 2000 mm x 200 mm x 50 mm o 400 mm x 700 mm x 90 mm y allí se dejó formar la espuma. El exceso de llenado fue 15%.

Los materiales de partida usados, las propiedades de fabricación así como las propiedades mecánicas de la espuma son descritas en las siguientes tablas.

Las siguientes tablas compilan la formulación de los ensayos en maquina (datos numéricos en partes en peso) y sus resultados.

La determinación de la calidad de la superficie ocurre visualmente mediante investigación de la frecuencia e

## ES 2 764 214 T3

intensidad de las fallas superficiales (cavidades), respecto a sistemas conocidos. Al respecto, se eligió el ensayo 1 como sistema de referencia (0 = referencia; + = bajo número de fallas así como baja intensidad de fallas superficiales, en comparación con la referencia; - = elevado número de fallas así como elevada intensidad de fallas superficiales en comparación con la referencia).

ZS	1	2	3 (V)	4(V)
Mezcla de polioliol	92,55	92,55	92,7	92,7
Mezcla de catalizador	2,1	2,1	2,05	2,05
Estabilizante	2,8	2,8	2,75	2,75
Agua	2,55	2,55	2,5	2,5
Tensioactivo TD	2	3,5	0	0
Agente 1 propelente	13,5	13,5	13,5	13,5
Agentes de formación de núcleo	1	1,5	1	0
Suma de las partes en peso del componente de polioliol	116,5	118,5	114,5	113,5
Aspecto ZS	Claro a temperatura ambiente	Claro a temperatura ambiente	Turbio a temperatura ambiente	Claro a temperatura ambiente
ZS que formó espuma con				
Lupranat ® M20S	150	150	151	151
Tiempo de inicio [s]	5	5	4	5
Tiempo de curado [s]	44	44	38	42
Densidad libre [g/l]	22,4	22,4	22,2	22,9
Conductividad del calor [mW/m*K]	17,9	17,8	17,9	18,6
Calidad de la superficie	0	+	-	0

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato que comprende la reacción de
- (a) una composición (Z1), que contiene
- 5 (i) una composición (ZP) que contiene por lo menos un poliol y un catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato, y
- (ii) por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe ningún átomo de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en la que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de la composición (ZP),
- (b) con por lo menos un poliisocianato,
- 10 en la que la reacción tiene lugar en presencia de un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado, y un agente propelente, en la que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente, y
- 15 en la que se mezclan el agente de formación de núcleo y el agente propelente para obtener una composición (Z2) y la composición (Z2) es añadida a la composición (Z1) antes de la reacción con el por lo menos un poliisocianato.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tensioactivo TD es por lo menos un compuesto de la fórmula (I),
- 20 
$$R-[C(O)]_x-Y \quad (I)$$
- con C(O) es un grupo carbonilo,  $x = 0$  o  $1$ , R es radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, con por lo menos 4 átomos de carbono, y  $Y = O-R^1$  o  $NR^1R^2$  o  $O-CH_2-CH(OR^3)-CH_2OH$ , en cada caso con  $R^1$  y  $R^2$  radicales  $(C_nH_{2n}O)_m-H$  iguales o diferentes, en los que  $n = 2$  a  $4$ , así como  $m = 0 - 15$ , y con  $R^3 = H$  o  $R'$  o  $C(O)R'$ , en el que  $R'$  es un radical hidrocarburo como se define para R y puede ser igual o diferente al radical R.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el tensioactivo TD es iso-tridecanol o iso-nonanol.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente de formación de núcleo es por lo menos un compuesto elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados y éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente de formación de núcleo es usado en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 10 partes en masa, referida a 100 partes en masa de la composición (ZP).
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agente de formación de núcleo es elegido de entre el grupo consistente en perfluoropentano  $C_5F_{12}$ , perfluorohexano  $C_6F_{14}$ , perfluorociclohexano  $C_6F_{12}$ , perfluoroheptano  $C_7F_{16}$ , perfluorooctano  $C_8F_{18}$ , olefinas perfluoradas de las fórmulas químicas  $C_5F_{10}$ ,  $C_6F_{12}$ ,  $C_7F_{14}$ ,  $C_8F_{16}$ , dímeros del 1,1,2,3,3,3-hexafluoro-1-propeno, metoxiheptafluoropropano, metoxinonafluorobutano y etoxinonafluorobutano.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el por lo menos un poliol es elegido de entre el grupo consistente en polieteralcoholes y poliesteralcoholes.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el por lo menos un poliisocianato es elegido de entre el grupo consistente en isocianatos aromáticos polivalentes.
9. Kit para la preparación de una composición (ZS) estabilizada para la fabricación de una espuma de poliuretano o de poliisocianurato, consistente en
- (I) una composición (Z1), que contiene por lo menos
- 45 una composición (ZP) que contiene por lo menos un poliol y por lo menos un catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato, y
- por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe ningún átomo de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en el que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en

masa de la composición (ZP), y

(II) una composición (Z2), que contiene por lo menos

un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado, y

5

un agente propelente, en la que el agente de formación de núcleo es diferente del agente propelente.

10. Composición (ZS) estabilizada que contiene por lo menos

(a) por lo menos un composición (ZP) que por lo menos contiene por lo menos un poliol y por lo menos un catalizador, que cataliza la formación de un enlace uretano, -urea o -isocianurato,

10 (b) por lo menos un tensioactivo TD, que no exhibe ningún átomo de silicio y exhibe un valor HLB inferior a 6, en el que la fracción de la suma de los tensioactivos TD en la composición (ZS) estabilizada es de 0,05 a 10 partes en masa por 100 partes en masa der composición (ZP),

15 (c) por lo menos un agente de formación de núcleo, elegido de entre el grupo consistente en hidrocarburos perfluorados, éteres que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado y cetonas que exhiben por lo menos un radical hidrocarburo perfluorado,

(d) por lo menos un agente propelente, en la que el agente propelente es diferente del agente de formación de núcleo,

en la que la composición (ZS) es un líquido con estabilidad de fases, caracterizado porque considerada a simple vista, la composición (ZS), a una temperatura ambiente de 20 °C, no consiste en varias fases.

20 11. Espuma de poliuretano o de poliisocianurato obtenible u obtenida mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o usando una composición (ZS) estabilizada de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10.

25 12. Uso de una espuma de poliuretano o de poliisocianurato de acuerdo con la reivindicación 11 como o para la fabricación de materiales aislantes, preferiblemente placas aislantes, elementos en sándwich, reservorios para agua caliente, calderas, aparatos de enfriamiento, espumas aislantes, equipos de refrigeración o equipos de congelación.

13. Placas aislantes, elementos en sándwich, reservorios para agua caliente, calderas, aparatos de enfriamiento, espumas aislantes, equipos de refrigeración o equipos de congelación que como material aislante exhiben una espuma de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 11.