

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 976**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/54</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/18</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/22</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/24</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/40</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)
<b>C08G 101/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2016 PCT/EP2016/065895**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005760**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2016 E 16736107 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3320012**

54 Título: **Producción de espuma de poliuretano**

30 Prioridad:

**07.07.2015 EP 15175631**

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

**06.11.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**GLOS, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 791 976 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

Producción de espuma de poliuretano

La presente invención se sitúa en el campo de espumas de poliuretano. Esta se refiere en especial a la producción de espumas de poliuretano bajo empleo de compuestos OH-funcionales especiales, así como además al empleo de espumas que se produjeron con los mismos. En este caso se trata de espumas de poliuretano duras.

En el ámbito de la presente invención, se entiende por poliuretano (PU) en especial un producto obtenible mediante reacción de poliisocianatos y polioles, o bien compuestos con grupos reactivos con isocianato. En este caso, además del poliuretano se pueden formar también otros grupos funcionales, como por ejemplo uretdionas, carbodiimidias, isocianuratos, alofanatos, biurets, ureas y/o uretiminas. Por lo tanto, en el sentido de la presente invención, se entiende por PU tanto poliuretano como también poliisocianurato, poliureas y productos de reacción de poliisocianato que contienen uretdiona, carbodiimida, alofanato, biuret y uretimina. En el ámbito de la presente invención, se entiende por espuma de poliuretano (espuma de PU) espuma que se obtiene como producto de reacción basado en poliisocianatos y polioles, o bien compuestos con grupos reactivos con isocianato. En este caso, además del poliuretano que proporciona el nombre, también se pueden formar otros grupos funcionales, como por ejemplo alofanatos, biurets, ureas, carbodiimidias, uretdionas, isocianuratos o uretiminas.

En la mayor parte de aplicaciones para espumas de poliuretano se intenta obtener un peso volumétrico (densidad) de espuma lo más reducido posible para tener que aplicar la menor cantidad de material posible. Por esto se influye negativamente sobre las propiedades mecánicas de una espuma de PU. De este modo, un acolchado de asiento con un peso volumétrico reducido no puede obtener la fuerza de recuperación y con ella la comodidad del asiento de una espuma con densidad elevada. Esto se considera asimismo para espumas duras, que presentan propiedades mecánicas correspondientemente peores, como por ejemplo dureza de indentación, en el caso de densidades menores. En este caso, en el caso de espumas de células cerradas se llega a la denominada contracción. Tras su producción, la espuma pierde volumen, ya que la matriz polimérica no puede soportar la presión atmosférica. Este efecto es conocido por el especialista.

En la práctica, habitualmente se emplea más mezcla de reacción que la necesaria teóricamente para el relleno de un volumen determinado. Este denominado sobreempaquetado es necesario para rellenar completamente una forma y/u obtener un peso volumétrico más elevado para disponer finalmente de una espuma que no se encoja. De este modo se consigue que los productos fabricados correspondientemente, como por ejemplo neveras, paneles aislantes o elementos compuestos metálicos, permanezcan estables dimensionalmente y no presenten deformaciones.

En el caso de espumas de ascenso libre, como por ejemplo espuma en spray, una mezcla de reacción, también llamada formulación de espuma, tiene que presentar una composición correspondiente, de modo que se obtengan las propiedades mecánicas necesarias.

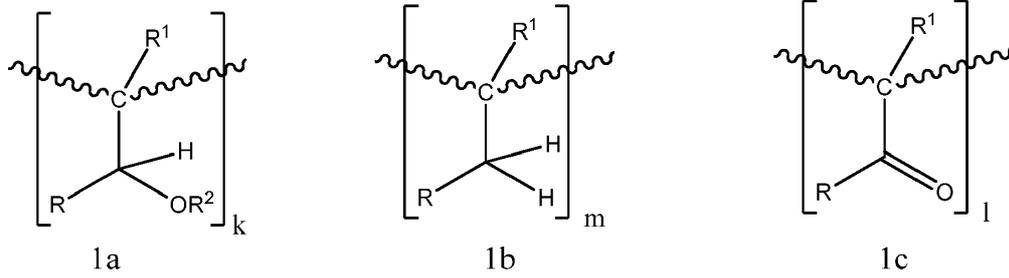
El documento EP 0 040 131 A1 describe un procedimiento para la producción de espumas blandas de poliuretano de resistencia elevada a partir de poliisocianatos orgánicos, polieterpolioles y resinas hidroxiladas a base de condensados de cetona-formaldehído.

El documento DE 22 50 855 A1 describe un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano resistentes al calor y a las llamas mediante reacción de poliisocianatos orgánicos con polihidroxicompuestos, empleándose como polihidroxicompuesto el producto de reacción de una cetona alifática, formaldehído y una alcanolamina con grupo amino secundario o primario.

La tarea concreta de la presente invención era posibilitar ahora el suministro de espumas de PU con propiedades mecánicas mejoradas. Es decir, las espumas de PU se debían distinguir en especial por una contracción reducida.

Sorprendentemente, ahora se descubrió que, en el caso de empleo de determinados compuestos OH-funcionales según la invención a base de resinas de cetona-aldehído parcial o completamente hidrogenadas se pueden producir espumas de PU con propiedades mecánicas mejoradas. Con la misma densidad, las correspondientes espumas de PU muestran una menor tendencia a la contracción. De este modo es posible fabricar productos correspondientes, como unidades frigoríficas, paneles aislantes o espuma en spray, con menor peso que hasta el momento.

En este contexto, son objeto de la invención composiciones para la producción de espumas duras de poliuretano, que comprenden al menos un componente de isocianato, opcionalmente un componente de polioliol, opcionalmente un catalizador, que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, opcionalmente un agente propulsor, presentando la composición adicionalmente al menos un compuesto OH-funcional (OHV), obtenible mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo el compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de la Fórmula (1a), así como opcionalmente de las Fórmulas (1b) y/o (1c),



con

5 R = resto hidrocarburo aromático con 6-14 átomos de carbono o resto hidrocarburo (ciclo)alifático con 1-12 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos los restos hidrocarburo en caso dado, por ejemplo, con heteroátomos, halógeno, etc.,

R<sup>1</sup> = H o CH<sub>2</sub>OH,

R<sup>2</sup> = H o un resto de la fórmula

10  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}')\text{O}-)_y-\text{H}$

con R' igual a hidrógeno, metilo, etilo o fenilo e y = 1 a 50,

k = 2 a 15, preferentemente 3 a 12, de modo especialmente preferente 4 a 11,

m = 0 a 13, preferentemente 0 a 9, por ejemplo 1 a 9,

15 l = 0 a 2, por ejemplo 1 a 2,

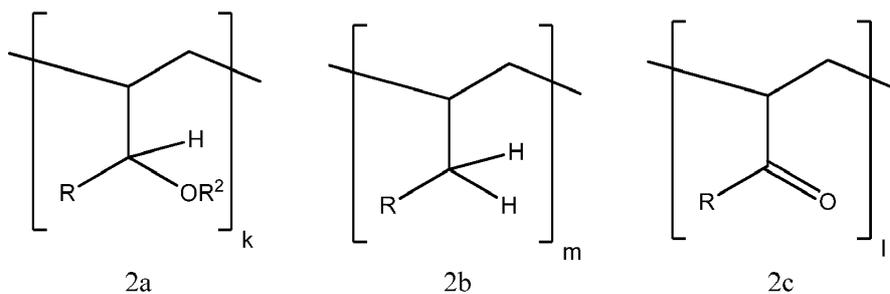
situándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferentemente entre 5 y 12, y siendo k > m, con la condición de que al menos 90 partes en peso de los polioles contenidos, referido a 100 partes en peso de componente de poliol, presenten un índice de OH mayor que 100, preferentemente mayor que 150, en especial mayor que 200.

20 En especial, el componente de poliol y el catalizador están contenidos obligatoriamente, es decir, no de manera opcional, lo que corresponde a una forma preferente de realización de la invención.

Los compuestos OH-funcionales según la invención son obtenibles mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído y contienen al menos 1 elemento estructural según la Fórmula (1a), así como opcionalmente las Fórmulas (1b) y/o (1c).

25 Los elementos estructurales pueden estar distribuidos de manera alternante o estadística, pudiendo estar enlazados los elementos estructurales a grupos CH<sub>2</sub> de manera lineal y/o grupos CH de manera ramificada.

En una forma preferente de realización de la invención, los compuestos OH-funcionales según la invención contienen al menos 1 elemento estructural según la Fórmula (2a), así como opcionalmente de las Fórmulas (2b) y/o (2c),



30

teniendo los índices k, m y l, así como los restos R y R<sup>2</sup>, los significados descritos anteriormente.

El objeto según la invención posibilita el suministro de espuma dura de PU, que se distingue por una contracción reducida. De modo ventajoso, las espumas de PU resultantes son estables dimensionalmente, estables a la hidrólisis, presentan un excelente comportamiento a largo plazo. Estas disponen ventajosamente de muy buenas propiedades de aislamiento, un muy buen poder aislante, resistencia mecánica elevada, rigidez elevada, resistencia a la presión elevada.

Desde hace tiempo son conocidas resinas de cetona-aldehído y su producción, en especial mediante condensación de cetonas con aldehídos. Su producción se efectúa, por ejemplo, mediante condensación de cetonas con aldehídos por catálisis alcalina. Como aldehídos entran en consideración en especial formaldehído, pero también otros, como por ejemplo acetaldehído y furfural. Además de cetonas alifáticas, como por ejemplo acetona, se pueden emplear sobre todo productos cíclicos, como ciclohexanona, metilciclohexanona y ciclopentanona. Se describen procedimientos, por ejemplo, en los documentos DE 3324287 A1, DE 102007045944 A1, US 2540885, US 2540886, DE 1155909 A1, DE 1300256 y DE 1256898.

También son conocidos en sí los compuestos OH-funcionales (OHV) a emplear según la invención, obtenibles mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído.

Su producción y empleo se describe en los siguientes documentos:

DE 102007018812 A1, que se introduce en el presente documento como referencia, y a cuya divulgación general se remite, y cuyo contenido se recoge en esta solicitud en el presente documento, describe la producción de resinas de cetona-aldehído hidrogenadas en el carbonilo, así como la reacción parcial o completa de grupos hidroxilo de resinas de cetona-aldehído hidrogenadas en el carbonilo con uno o varios óxidos de alquileo, y en caso dado subsiguiente esterificación completa o parcial con ácidos orgánicos y/o inorgánicos, en este se describe en especial la producción de compuestos alcoxilados de la Fórmula (1a), es decir, con  $R_2 \neq H$ , y su empleo como agente dispersante. Asimismo se describen variantes estructurales con cetonas birreactivas.

DE 102006000644 A1, que se introduce en el presente documento como referencia, y a cuya divulgación general se remite, y cuyo contenido se recoge en esta solicitud en el presente documento, describe como componente A) las resinas hidroxifuncionales empleables en el sentido de la invención aquí presente. En este se describen en especial productos derivados hidrogenados de resinas a partir de cetona y aldehído. En la hidrogenación de las resinas de cetona-aldehído, para la transformación del grupo carbonilo de la resina de cetona-aldehído se llega a un grupo hidroxilo secundario, en este caso se puede disociar una parte de grupos hidroxilo, de modo que resultan grupos alquilo. Se describe el empleo en diversas áreas, pero no espumas de poliuretano.

DE10326893A1, que se introduce en el presente documento como referencia, y a cuya divulgación general se remite, y cuyo contenido se recoge en esta solicitud en el presente documento, describe la producción de resinas de cetona-aldehído, que se pueden emplear para la producción de las resinas hidroxifuncionales empleables según la invención. Se describe el empleo en diversas áreas, pero no espumas de poliuretano.

Las resinas de cetona-aldehído según la invención pueden presentar cetonas alifáticas y/o cíclicas, preferentemente ciclohexanona y todas las ciclohexanonas alquilsustituídas con uno o varios restos alquilo, que presentan en total 1 a 8 átomos de carbono, por separado o en mezcla. Como ejemplos se pueden citar 4-terc-amilciclohexanona, 2-sec-butilciclohexanona, 2-terc-butilciclohexanona, 4-terc-butilciclohexanona, 2-metilciclohexanona y 3,3,5-trimetilciclohexanona. Son preferentes ciclohexanona, 4-terc-butilciclohexanona y 3,3,5-trimetilciclohexanona.

En principio son apropiados como aldehídos alifáticos aldehídos no ramificados o ramificados, como por ejemplo formaldehído, acetaldehído, n-butiraldehído y/o iso-butiraldehído, así como dodecanal, etc.; no obstante, preferentemente se emplea formaldehído por separado o en mezclas.

El formaldehído se emplea en general como disolución acuosa aproximadamente al 25 hasta al 40 % en peso. Asimismo son posibles otras formas de empleo de formaldehído, como por ejemplo también el empleo como para-formaldehído o trioxano. Del mismo modo pueden estar contenidos aldehídos aromáticos, como por ejemplo benzaldehído, en mezcla con formaldehído.

Como otros monómeros, las resinas de cetona-aldehído según la invención pueden contener principalmente cetonas, por separado o en mezcla, que poseen carácter alifático, cicloalifático, aromático o mixto. Como ejemplos citense acetona, acetofenona, metiletilcetona, 2-heptanona, 3-pentanona, metilisobutilcetona, ciclopentanona, ciclododecanona, mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilciclopentanona, cicloheptanona y ciclooctanona. No obstante, son preferentes metiletilcetona y acetofenona. En general se pueden emplear todas las cetonas citadas como apropiadas para síntesis de resinas de cetona en la literatura, por regla general todas las cetonas con C-H ácidos.

En una forma de realización preferente se emplean compuestos OH-funcionales (OHV) según la invención, que se produjeron según los procedimientos descritos en los documentos DE102007018812A1 y DE 102006000644 A1.

Además de los compuestos OH-funcionales (OHV) según la invención, como otras sustancias reactivas con isocianato se pueden emplear como polioles todos los componentes reactivos con isocianato conocidos según el estado de la técnica.

5 Los compuestos OH-funcionales (OHV) según la invención se pueden emplear en sustancia o también en un disolvente. En este caso se pueden emplear todas las sustancias apropiadas que son empleables en la producción de espumas de PU. Como disolventes se pueden emplear preferentemente sustancias que se emplean ya en recetas habituales, como por ejemplo compuestos OH-funcionales, polioles, agentes ignífugos, etc.

10 Ya que los compuestos OH-funcionales (OHV) según la invención pueden presentar frecuentemente puntos de fusión de más de 50°C o también más de 90°C, y ya que la producción de espumas de PU se efectúa preferentemente partiendo de mezclas de reacción líquidas, puede ser preferente disolver los compuestos OH-funcionales (OHV) según la invención en otras sustancias y/o aumentar correspondientemente la temperatura de los materiales de partida, de modo que todos los componentes se presenten en forma líquida y tengan preferentemente una viscosidad que posibilite una buena elaboración.

Una composición preferente según la invención contiene los siguientes componentes

- 15 a) al menos un compuesto OH-funcional (OHV) según la invención  
b) opcionalmente otros componentes reactivos con isocianato, en especial otros polioles  
c) al menos un poliisocianato y/o prepolímero de poliisocianato  
d) opcionalmente un catalizador, que acelera, o bien controla la reacción de polioles a) y b) con los isocianatos c)  
20 e) opcionalmente un compuesto que contiene silicio como surfactante  
f) opcionalmente uno o varios agentes propulsores  
g) opcionalmente otros aditivos, cargas, agentes ignífugos, etc.

En este caso, es preferente que los componentes b) y d) estén contenidos obligatoriamente.

25 Corresponde a una forma preferente de realización de la invención emplear un componente con al menos 2 grupos reactivos con isocianato, preferentemente un componente de polioliol, un catalizador, así como un poliisocianato y/o un prepolímero de poliisocianato, para la producción de espumas de poliuretano. En este caso, el catalizador se introduce en especial a través del componente de polioliol. Más adelante se describen componentes de polioliol, catalizadores, así como poliisocianatos y/o prepolímeros de poliisocianato apropiados.

30 Otra forma de realización es la producción de composiciones para la producción de espumas de PU, que contienen solo una parte de los componentes a) a g), en especial los componentes a) a g) excepto los isocianatos c).

35 Los compuestos OH-funcionales (OHV) a emplear según la invención, en cantidad total, se pueden emplear preferentemente en una proporción másica de 0,1 a 100,0 partes (pphp), preferentemente 0,5 a 100,0 partes, preferentemente 1 a 80 partes, y de modo especialmente preferente 3 a 50 partes, referido a 100 partes (pphp) de componente de polioliol, en este caso polioles como totalidad de todos los compuestos reactivos con isocianato. Por lo tanto, si se emplean 100 partes (pphp) de OHV, no están contenidos otros componentes reactivos con isocianato.

En otra forma preferente de realización de la invención, el compuesto OH-funcional (OHV) está contenido en cantidad total en una proporción másica de al menos 30 partes, preferentemente al menos 35 partes, de modo especialmente preferente al menos 40 partes, referido a 100 partes de componente de polioliol.

40 Por lo tanto, en una forma de realización preferente se emplean los compuestos OH-funcionales (OHV), pero no se emplean otros polioles. En otra forma de realización claramente más preferente, además de los compuestos OH-funcionales (OHV) se emplea otro polioliol, que es diferente a OHV.

Por consiguiente, los compuestos OH-funcionales (OHV) a emplear según la invención se pueden utilizar tanto como aditivo en cantidades reducidas como también como componente principal en grandes cantidades, según el perfil de propiedades que se desee.

45 En el caso de empleo como aditivo, estos se pueden emplear preferentemente en una proporción másica de 0,1 a 10 partes (pphp), preferentemente 0,5 a 8, de modo especialmente preferente 0,9 a 6 partes, referido a 100 partes (pphp) de componente de polioliol, en este caso polioles como totalidad de todos los compuestos reactivos con isocianato.

50 En el caso de empleo como componente principal, éstos se pueden emplear preferentemente en una proporción másica de 10 a 100 partes (pphp), preferentemente 20 a 95, de modo especialmente preferente 30 a 90 partes, referido a 100 partes (pphp) de componente de polioliol, en este caso polioles como totalidad de todos los compuestos reactivos con isocianato.

Son polioles apropiados como componente de poliol b) en el sentido de la presente invención todas las sustancias orgánicas con uno o varios grupos reactivos frente a isocianatos, preferentemente grupos OH, así como sus preparados. Son polioles preferentes todos los polieterpolioles y/o poliesterpolioles y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo, en especial polioles de polieterpolicarbonato y/o polioles de origen natural, los denominados "natural oil based polyols" (NOPs), empleados habitualmente para la producción de sistemas de poliuretano, en especial revestimientos de poliuretano, elastómeros de poliuretano o también espumas. Los polioles poseen habitualmente una funcionalidad de 1,8 a 8, y pesos moleculares promedio en número en el intervalo de 500 a 15000. Habitualmente se emplean los polioles con índices de OH en el intervalo de 10 a 1200 mg de KOH/g.

Para la producción de las espumas de PU se emplean polioles o mezclas de estos con la condición de que al menos 90 partes en peso de los polioles contenidos, referido a 100 partes en peso de componente de poliol, presenten un índice de OH mayor que 100, preferentemente mayor que 150, en especial mayor que 200. La principal diferencia entre espuma blanda y espuma dura es que una espuma blanda muestra un comportamiento elástico y es deformable de manera reversible. Cuando la espuma blanda se deforma mediante la aplicación de fuerza, esta vuelve de nuevo a su forma inicial tan pronto se suprime la aplicación de fuerza. Por el contrario, la espuma dura se deforma permanentemente.

Los polieterpolioles se pueden producir según procedimientos conocidos, a modo de ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos o aminas como catalizadores, y bajo adición de al menos una molécula iniciadora, de modo que contiene preferentemente 2 o 3 átomos de hidrógeno reactivos enlazados, o mediante polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis, como por ejemplo pentacloruro de antimonio o trifluoruro bórico eterato, o mediante catálisis de cianuro metálico doble. Los óxidos de alquileo apropiados contienen 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Son ejemplos tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-, o bien 2,3-butileno; preferentemente se emplean óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden emplear por separado, de manera acumulativa, en bloques, de manera alternante sucesivamente o como mezclas. Como molécula iniciadora entran en consideración en especial compuestos con al menos 2, preferentemente 2 a 8 grupos hidroxilo, o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula. Como moléculas iniciadoras se pueden emplear, por ejemplo, agua, alcoholes 2-, 3- o 4-valentes, como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, aceite de ricino, etc., polioles polifuncionales superiores, en especial compuestos sacáricos, como por ejemplo glucosa, sorbita, manita y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído, y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, así como melamina, o aminas como anilina, EDA, TDA, MDA y PMDA, de modo especialmente preferente TDA y PMDA. La selección de la molécula iniciadora apropiada es dependiente del respectivo campo de aplicación del polieterpoliol resultante en la producción de poliuretano.

Los poliesterpolioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes alifáticos o aromáticos, preferentemente con 2 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico y ácido fumárico. Son ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalindicarboxílicos isoméricos. Los poliesterpolioles se obtienen mediante condensación de estos ácidos carboxílicos polivalentes con alcoholes polivalentes, preferentemente de dioles o trioles con 2 a 12, de modo especialmente preferente con 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente trimetilolpropano y glicerina.

Según una forma preferente de realización de la invención, en la composición según la invención están contenidos poliesterpoliol(es).

Los polioles de polieterpolicarbonato son polioles que contienen dióxido de carbono enlazado como carbonato. Ya que el dióxido de carbono se forma en grandes cantidades como producto secundario en la química industrial, el empleo de dióxido de carbono como comonomero en polimerizaciones de óxido de alquileo es de especial interés desde el punto de vista comercial. Una sustitución parcial de óxidos de alquileo en polioles por dióxido de carbono tiene el potencial de reducir claramente los costes para la producción de polioles. Además, el empleo de CO<sub>2</sub> como comonomero es muy ventajoso desde el punto de vista ecológico, ya que esta reacción representa la conversión de un gas de invernadero en un polímero. La producción de polioles de polieterpolicarbonato mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono en sustancias iniciadoras H-funcionales bajo empleo de catalizadores es conocida desde hace tiempo. En este caso se pueden emplear diversos sistemas catalizadores: constituyen la primera generación sales de cinc o aluminio heterogéneas, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento US-A 3900424 o el documento US-A 3953383. Por lo demás, para la copolimerización de CO<sub>2</sub> y óxidos de alquileo se han empleado con éxito complejos metálicos mononucleares y binucleares (WO 2010/028362, WO 2009/130470, WO 2013/022932 o WO 2011/163133). Los catalizadores de cianuro metálico doble, también denominados catalizadores DMC, constituyen la clase más importante de sistemas catalizadores para la copolimerización de dióxido de carbono y óxidos de alquileo (US-A 4500704, WO 2008/058913). Son óxidos de alquileo y sustancias iniciadoras H-funcionales convenientes aquellos que también se pueden emplear para la producción de polieterpolioles exentos de carbonato – como se describe anteriormente –.

Los polioles a base de materias primas renovables "Natural oil based polyols" (NOPs) para la producción de espumas de poliuretano son de especial interés para la producción de espumas de poliuretano en cuanto a la disponibilidad limitada a largo plazo de recursos fósiles, especialmente petróleo, carbón y gas, y en lo que respecta a los crecientes precios del crudo, y se describen ya frecuentemente en tales aplicaciones (WO 2005/033167; US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1678232). Entretanto, en el mercado se dispone de una serie de estos polioles de diversos fabricantes (WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). En función de la materia prima básica (por ejemplo aceite de habas de soja, aceite de palma o aceite de ricino) y la elaboración unida a esta se producen polioles con diferente perfil de propiedades. En este caso se pueden diferenciar esencialmente dos grupos: a) polioles a base de materias primas renovables, que se modifican en la medida de poderse emplear en un 100 % para la producción de poliuretanos (WO2004/020497, US2006/0229375); b) polioles a base de materias primas renovables, que pueden sustituir el polioliol de base petroquímica solo en una cierta proporción debido a su elaboración y propiedades (WO2009/058367).

Constituyen otra clase de polioles empleables los denominados polioles de cuerpos de material de relleno (polioles poliméricos). Estos se distinguen por que contienen materiales de relleno sólidos orgánicos hasta un contenido en producto sólido de 40 % o más en distribución dispersa. Entre otros son empleables polioles de SAN, PHD y PIPA. Los polioles de SAN son polioles altamente reactivos, que contienen un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN) dispersado. Los polioles de PHD son polioles altamente reactivos, que contienen poliurea igualmente en forma dispersada. Los polioles de PIPA son polioles altamente reactivos, que contienen un poliuretano, a modo de ejemplo formado mediante reacción in situ de un isocianato con una alcanolamina en un polioliol convencional, en forma dispersada.

Otra clase de polioles empleables son aquellos que se obtienen como prepolímero mediante reacción de polioliol con isocianato en una proporción molar preferentemente de 100 a 1 hasta 5 a 1, de modo preferente 50 a 1 hasta 10 a 1. Tales prepolímeros se aplican preferentemente disueltos en el polímero, correspondiendo el polioliol preferentemente al polioliol empleado para la producción de los prepolímeros.

Una proporción preferente de isocianato y polioliol, expresada como índice de formulación, es decir, como proporción estequiométrica de grupos isocianato respecto a grupos reactivos frente a isocianato (por ejemplo grupos OH, grupos NH) multiplicada por 100, se sitúa en el intervalo de 10 a 1000, preferentemente 40 a 350. Un índice de 100 representa una proporción molar de grupos reactivos de 1 a 1.

Como componentes de isocianato c) se emplean preferentemente uno o varios poliisocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Como componentes de polioliol se emplean preferentemente uno o varios polioles con dos o más grupos reactivos frente a isocianato.

Son isocianatos apropiados como componentes de isocianato en el sentido de esta invención todos los isocianatos que contienen al menos dos grupos isocianato. Generalmente se pueden emplear todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y preferentemente aromáticos multifuncionales conocidos en sí. De modo especialmente preferente se emplean isocianatos en un intervalo de 60 a 200 % en moles relativamente a la suma de componentes que consumen isocianato.

En este caso se pueden citar a modo de ejemplo diisocianatos de alquileo con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y preferentemente 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianatos cicloalifáticos, como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona o abreviado IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluleno, así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, como por ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de naftalina, diisocianato de dietiltolueno, mezclas de diisocianatos de 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI) y poliisocianato de polifenilpolimetileno (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno (TDI). Los di- y poliisocianatos orgánicos se pueden emplear por separado o en forma de sus mezclas. También se pueden emplear los correspondientes "oligómeros" de diisocianatos (trímero de IPDI a base de isocianurato, biuret-, uretdionas). Por lo demás, es posible el empleo de prepolímeros a base de los isocianatos citados anteriormente.

También es posible emplear isocianatos que se modificaron mediante la incorporación de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato y otros grupos, los denominados isocianatos modificados.

Son poliisocianatos orgánicos especialmente apropiados y, por lo tanto, se aplican de modo especialmente preferente, diversos isómeros de diisocianato de tolueno (diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI), en forma pura o como mezclas de isómeros de diferente composición), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), el denominado "MDI crudo" o "MDI polimérico" (además del isómero 4,4', también contiene los isómeros 2,4' y 2,2' de MDI y productos de mayor número de núcleos), así como el producto de dos núcleos designado "MDI puro", predominantemente a partir de mezclas de isómeros 2,4' y 4,4', o bien sus prepolímeros. Se indican ejemplos de isocianatos especialmente apropiados, a modo

de ejemplo, en los documentos EP 1712578, EP 1161474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1678232 y WO 2005/085310, a los que se hace referencia en su totalidad en este caso.

d) Catalizadores

5 Son catalizadores d) apropiados en el sentido de la presente invención todos los compuestos que pueden acelerar la reacción de isocianatos con funciones OH, funciones NH u otros grupos reactivos con isocianato. En este caso se puede recurrir a los catalizadores habituales, conocidos por el estado de la técnica, que comprenden, por ejemplo, aminas (cíclicas, acíclicas; monoaminas, diaminas, oligómeros con uno o varios grupos amino), compuestos organometálicos y sales metálicas, preferentemente los de estaño, hierro, bismuto y cinc. En especial se pueden emplear mezclas de varios componentes como catalizadores.

10 Los componentes e) pueden ser compuestos tensioactivos que contienen silicio que sirven como aditivo para optimizar la estructura celular deseada y el proceso de espumado. Por lo tanto, tales aditivos se llaman también estabilizadores de espuma. En este caso, en el ámbito de esta invención se pueden emplear todos los compuestos que contienen Si, que favorecen la producción de espuma (estabilización, regulación de células, apertura de células, etc.). Estos compuestos son suficientemente conocidos por el estado de la técnica.

15 Los compuestos OH-funcionales a emplear según la invención pueden tener ventajosamente propiedades tensioactivas y, por consiguiente, adoptar en parte el papel de los estabilizadores.

Como compuestos tensioactivos que contienen Si se pueden emplear todos los compuestos conocidos, que son apropiados para la producción de espuma de PU.

20 Se describen correspondientes estructuras de siloxano empleables en el sentido de esta invención, por ejemplo, en las siguientes solicitudes de patente, pero describiéndose en estas el empleo solo en espumas de poliuretano clásicas, como espuma moldeada, colchones, material aislante, espuma de construcción, etc.: CN 103665385, CN 103657518, CN 103055759, CN 103044687, US 2008/ 0125503, US 2015/0057384, EP 1520870 A1, EP 1211279, EP 0867464, EP 0867465, EP 0275563. Estos documentos citados anteriormente se introducen como referencia en el presente documento, y se consideran parte del contenido divulgativo de la presente invención.

25 Según otra forma preferente de realización de la invención, el empleo según la invención se distingue por que la cantidad total de compuesto(s) que contiene(n) silicio empleado(s) opcionalmente se dimensiona de modo que la proporción másica respecto al poliuretano acabado asciende a 0,01 hasta 10 % en peso, preferentemente 0,1 a 3 % en peso.

30 El empleo de agentes propulsores f) es opcional, según el procedimiento de espumado que se emplee. Se puede trabajar con agentes propulsores químicos y físicos. En este caso, la selección del agente propulsor depende en gran medida del tipo de sistema.

Según cantidad de agente propulsor empleado se produce una espuma con densidad elevada o reducida. De este modo, se pueden producir espumas con densidades de 5 kg/m<sup>3</sup> a 900 kg/m<sup>3</sup>. Son preferentes densidades de 8 a 800, de modo especialmente preferente 10 a 600 kg/m<sup>3</sup>, en especial 30 a 150 kg/m<sup>3</sup>.

35 Como agente propulsor físico se pueden emplear compuestos correspondientes con puntos de ebullición apropiados. Asimismo se pueden emplear agentes propulsores químicos, que reaccionan con grupos NCO y liberación de gases, como por ejemplo agua o ácido fórmico. Son ejemplos de agentes propulsores CO<sub>2</sub> licuado, nitrógeno, aire, líquidos muy volátiles, a modo de ejemplo hidrocarburos con 3, 4 o 5 átomos de carbono, preferentemente ciclo-, iso- y n-pentano, hidrocarburos fluorados, preferentemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, hidrocarburos fluorclorados, preferentemente HCFC 141b, hidrofluorolefinas (HFO) o hidrohaloolefinas, como por ejemplo 1234ze, 1233zd(E) o 1336mzz, compuestos oxigenados, como formiato de metilo, acetona y dimetoximetano, o hidrocarburos clorados, preferentemente diclorometano y 1,2-dicloroetano.

45 Como aditivos g) se pueden emplear todas las sustancias conocidas según el estado de la técnica, que se emplean en la producción de poliuretanos, en especial de espumas de poliuretano, como por ejemplo reticulantes y prolongadores de cadenas, estabilizadores contra degradación oxidativa (los denominados antioxidantes), agentes ignífugos, agentes tensioactivos, biocidas, aditivos para el refinado de células, agentes de expansión, materiales de relleno sólidos, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación, espesantes, colorantes, pigmentos, pastas de color, sustancias aromatizantes, emulsionantes, etc.

50 La composición según la invención puede presentar como agentes ignífugos todos los agentes ignífugos conocidos y apropiados para la producción de espumas de poliuretano. Los agentes ignífugos apropiados en el sentido de esta invención son preferentemente compuestos de fósforo líquidos orgánicos, como fosfatos orgánicos exentos de halógeno, por ejemplo fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, por ejemplo fosfato de tris(1-cloro-2-propilo)



## ES 2 791 976 T3

En la norma DIN 14315-1 se establecen diversas especificaciones para espuma de PU, ahí espuma inyectable de PU, también llamada espuma en spray. En este caso, las espumas se clasifican – además de otros parámetros – también según su contenido en células cerradas.

Etapa	Proporción de células cerradas
CCC1	< 20%
CCC2	20 a 80%
CCC3	> 80 a 89%
CCC4	≥ 90%

5 Generalmente se obtienen mejores valores Lamda con espumas de PU de células cerradas (CCC3 y CCC4). Una espuma de células cerradas requiere una densidad más elevada para que la matriz polimérica sea suficientemente estable para resistir la presión atmosférica. Por lo tanto, en el caso de espumas de células cerradas se puede producir contracción.

10 La presente invención posibilita ventajosamente aumentar la resistencia de la matriz polimérica de la espuma de PU. Se puede aumentar la dureza de indentación (determinable según la norma DIN 53421) de la espuma de PU. En espumas de células cerradas se puede reducir la contracción.

15 El procedimiento según la invención para la producción de espumas de PU se puede realizar según los métodos conocidos, a modo de ejemplo en el procedimiento de mezclado manual, o preferentemente con ayuda de máquinas de espumado. Si el procedimiento se realiza por medio de máquinas de espumado, se pueden emplear máquinas de alta presión o de baja presión. El procedimiento según la invención se puede realizar de manera tanto discontinua como también continua.

Una formulación de espuma dura de poliuretano, o bien poliisocianurato, preferente en el sentido de esta invención proporciona un peso volumétrico de 5 a 900 kg/m<sup>3</sup> y tiene la composición citada en la Tabla 1.

Tabla 1: composición de una formulación de espuma dura de poliuretano, o bien poliisocianurato preferente

Componente	Proporción ponderal
Compuesto OH-funcional según la invención (OHV)	0,1 a 100
Poliol	0 a 99,9
Catalizador de amina	0 a 5
Catalizador metálico	0 a 10
Polietersiloxano	0 a 5
Agua	0,01 a 20
Agente propulsor	0 a 40
Otros aditivos (agentes ignífugos, etc.)	0 a 300
Índice de isocianato: 10 a 1000	

20 Para otras formas de realización y acondicionamientos preferentes del procedimiento según la invención remítase además a las explicaciones dadas ya en relación con la composición según la invención.

Otro objeto de la invención es una espuma dura de PU, obtenible mediante el citado procedimiento.

25 Según una forma de realización preferente, se trata de una espuma de poliuretano cuyo peso volumétrico asciende de 5 a 750 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 5 a 350 kg/m<sup>3</sup>.

Según otra forma preferente de realización de la invención, la espuma de poliuretano presenta un peso volumétrico de 5 a 900 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente 8 a 800, de modo especialmente preferente 10 a 600 kg/m<sup>3</sup>, en especial 30 a 150 kg/m<sup>3</sup>, y el contenido en células cerradas asciende ventajosamente a > 80%, preferentemente > 90 %.

Según otra forma preferente de realización de la invención, se trata de una espuma de PU de células cerradas (proporción de células cerradas > 80%, preferentemente  $\geq 90\%$ ), producida con pesos volumétricos mayores que 25 kg/ m<sup>3</sup>, preferentemente mayores que 30 kg/ m<sup>3</sup>, de modo especialmente preferente mayores que 40kg/ m<sup>3</sup>.

5 Según una forma preferente de realización de la invención, la espuma de poliuretano presenta 0,1 a 60 % en masa, preferentemente 0,5 a 40 % en masa, y de modo especialmente preferente 1 a 30 % en masa de compuestos OH-funcionales (OHV).

Las espumas de poliuretano según la invención se distinguen ventajosamente por que presentan al menos un compuesto OH-funcional (OHV) según la invención, que contiene al menos un elemento estructural de la Fórmula (1a), como se define anteriormente, y son obtenibles preferentemente mediante el procedimiento según la invención.

10 Las espumas de PU según la invención (espumas de poliuretano o poliisocianurato) se pueden emplear como o para la producción de materiales aislantes, preferentemente paneles aislantes, neveras, espumas aislantes, asientos de vehículos, en especial asientos de automóviles, forros interiores de techo, colchones, espumas filtrantes, espumas de envasado o espumas en spray.

15 En especial en la industria de almacenes frigoríficos, unidades de refrigeración y aparatos domésticos; por ejemplo para la producción de paneles aislantes para techos y paredes, como material aislante en contenedores y depósitos para productos congelados, así como para unidades de refrigeración y congeladores, se pueden emplear ventajosamente las espumas de PU según la invención.

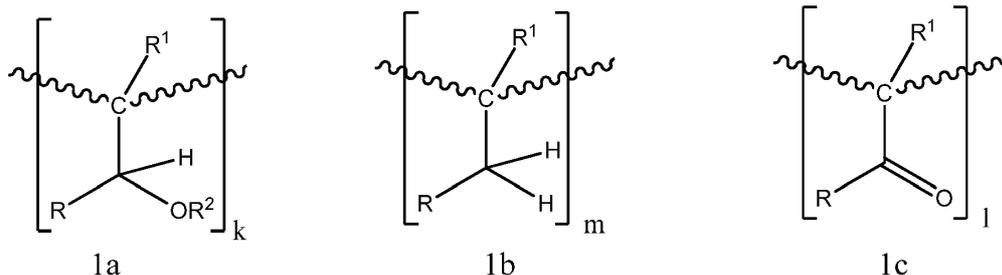
20 Otros campos de aplicación preferentes se sitúan en construcción de vehículos, en especial para la producción de techos de automóviles, piezas de carrocerías, revestimientos internos, camiones frigoríficos, grandes contenedores, paletas de transporte, láminas de envasado, en la industria del mueble, por ejemplo para piezas de muebles, puertas, revestimientos, en aplicaciones electrónicas.

Los refrigeradores según la invención presentan como material aislante una espuma de PU (espuma de poliuretano o poliisocianurato) según la invención.

25 Otro objeto de la invención se sitúa en el empleo de la espuma de PU como material aislante en la técnica de refrigeración, en unidades de refrigeración, en el sector de construcción, automovilístico, construcción naval y/o electrónico, como paneles aislantes, como espuma en spray, como espuma de un componente.

Otro objeto de la invención se sitúa en el empleo de compuestos OH-funcionales (OHV), obtenibles mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo el compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de la Fórmula (1a), así como opcionalmente de las Fórmulas (1b) y/o (1c),

30



con

35 R = resto hidrocarburo aromático con 6-14 átomos de carbono o resto hidrocarburo (ciclo)alifático con 1-12 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos los restos hidrocarburo en caso dado, por ejemplo, con heteroátomos, halógeno, etc.,

R<sup>1</sup> = H o CH<sub>2</sub>OH,

R<sup>2</sup> = H o un resto de la fórmula -(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)-<sub>y</sub>-H

40 con R' igual a hidrógeno, metilo, etilo o fenilo e y = 1 a 50,

k = 2 a 15, preferentemente 3 a 12, de modo especialmente preferente 4 a 11,

m = 0 a 13, preferentemente 0 a 9,

l = 0 a 2,

situándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferentemente entre 5 y 12, y siendo k > m, en la producción de espumas duras de PU,

5 en especial para la reducción de la contracción y/o como componente estabilizador de espuma en la producción de espumas duras de PU,

en especial con la condición de que al menos 90 partes en peso de los polioles contenidos, referido a 100 partes en peso de componente de polioliol, presenten un índice de OH mayor que 100, preferentemente mayor que 150, en especial mayor que 200.

10 La contracción se puede determinar de modo habitual mediante medición múltiple de volúmenes de probetas de ensayo después de tiempos de endurecimiento o almacenamiento de diferente duración.

15 El empleo según la invención para la mejora de la resistencia al fuego de la espuma de PU, preferentemente la mejora de la resistencia a las llamas y/o la reducción de la altura de llama, en especial para el cumplimiento de la norma de seguridad contra incendios de al menos B2 según la norma DIN 4102-1, corresponde a otra forma preferente de realización de la invención. En este caso, en la valoración se determinaron en especial las propiedades ignífugas para la clasificación B2 (DIN 4102) por medio de la altura de llama.

Además, el empleo de compuestos OH-funcionales (OHV) según la invención posibilita el empleo de cantidades muy elevadas de agentes ignífugos, lo que conduce a formulaciones muy inestables con polioles convencionales.

20 A continuación se describen de manera ejemplar los objetos según la invención, sin que la invención se limite a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial respecto a las circunstancias en cuyo contexto se citó el documento, pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. En el caso de datos porcentuales, si no se indica lo contrario se trata de datos en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de la media ponderal. Si a continuación se indican parámetros que se determinaron mediante medición, si no se indica lo contrario, las mediciones se realizaron a una temperatura de 25°C y a una presión de 101.325 Pa.

30 En los ejemplos indicados a continuación se describe la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuyo espectro de aplicación resulta de la descripción total y de las reivindicaciones, se limite a las formas de realización citadas en los ejemplos.

## Ejemplos

### Materiales empleados

35 Se produjeron compuestos OH-funcionales (OHV) según la invención conforme a los procedimientos descritos en el documento DE 102007018812. OHV-1 corresponde a la "resina de cetona-aldehído hidrogenada en el carbonilo N° II" descrita en el documento DE 102007018812.

40 Se disponen 1200 g de acetofenona, 220 g de metanol, 0,3 g de cloruro benciltributilamónico y 360 g de una disolución acuosa de formaldehído al 30 %, y se homogeneizan bajo agitación. A continuación se efectuó bajo agitación la adición de 32 g de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 25 %. Entonces se efectuó a 80 hasta 85°C la adición de 655 g de una disolución acuosa de formaldehído al 30 % durante 90 minutos. Se detuvo el agitador después de 5 horas de agitación a temperatura de reflujo, y se separó la fase acuosa de la fase resínica. Se lavó el producto crudo con ácido acético acuoso hasta que la muestra de fusión de resina parecía clara. Después se secó la resina mediante destilación. Se obtuvieron 1270 g de una resina ligeramente amarillenta. La resina era clara y quebradiza, y tenía un punto de fusión de 72°C. El índice de color según Gardner ascendía a 0,8 (al 50 % en acetato de etilo). El contenido en formaldehído se situaba en 35 ppm. Este producto se denomina resina básica.

50 Se disolvieron 300 g de resina básica en 700 g de tetrahidrofurano (contenido en agua aproximadamente 7 %). A continuación se efectuó la hidrogenación a 260 bar y 120°C en un autoclave (firma Parr) con cesta de catalizador, que estaba rellena con 100 ml de un catalizador de Ru comercial (3 % de Ru sobre óxido de aluminio). Después de 20 horas se vació la mezcla de reacción del reactor a través de un filtro.

## ES 2 791 976 T3

La mezcla de reacción se liberó de disolvente en vacío. Resultó el compuesto OH-funcional OHV-1 según la invención.

Del mismo modo se produjeron OHV-2 a OHV-5 mediante oxalquilación correspondientemente al documento DE102007018812. Por función OH se adicionaron las siguientes cantidades de óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO) en OHV-1:

OHV-2:	OHV-1 + 3EO
OHV-3:	OHV-1 + 5EO
OHV-4:	OHV-1 + 3PO
OHV-5:	OHV-1 + 5PO

5

Los compuestos según la invención tenían los siguientes índices de OH (en mg de KOH/g)

OHV-1:	Índice de OH= 325,
OHV-2:	Índice de OH= 225
OHV-3:	Índice de OH= 188
OHV-4:	Índice de OH= 158
OHV-5:	Índice de OH= 127

Como surfactantes de Si se emplearon los siguientes materiales.

Siloxano 1: polietersiloxano, como se describe en el documento EP 1544235 A1 en el Ejemplo 14.

10 Siloxano 2: polietersiloxano, como se describe en el documento US 2015/0057384 en el Ejemplo 2.

PS 3152: poliesterpoliol de la firma Stepan

PS 2352: poliesterpoliol de la firma Stepan

PS 2412: poliesterpoliol de la firma Stepan

R 471: Daltolac R 471, polieterpoliol de la firma Huntsman

15 R 251: Daltolac R 251, polieterpoliol de la firma Huntsman

Voranol RN 490: polieterpoliol de la firma Dow

Terate 203: poliesterpoliol de la firma Invista

T CPP: fosfato de tris(2-cloroisopropilo) de la firma Fyrol

Kosmos 75 de la firma Evonik Industries AG, catalizador a base de octoato potásico

20 Kosmos 19 de la firma Evonik Industries AG, dilaurato de dibutilestaño

PMDETA: TEGOAMIN PMDETA de la firma Evonik Industries AG, catalizador de amina

DMCHA: TEGOAMIN DMCHA de la firma Evonik Industries AG, catalizador de amina

MDI (44V20): Desmodur 44V20L de la firma Bayer Materialscience, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) con isómeros y homólogos de funcionalidad superior

25 Stepanpol PS-3152: ftalato de dietilenglicol-poliesterpoliol, Stepan Company

Determinación de la densidad de espuma

Para la determinación de la densidad de espuma se cortaron probetas de ensayo con las dimensiones (10x10x10 cm) a partir de las espumas. Estos se pesaron para determinar las masas. La determinación del volumen se efectuó mediante la medición del desplazamiento de agua, sumergiéndose las muestras en un vaso y midiéndose en este caso el aumento de peso.

- 5 De este modo se determinaron los volúmenes de las probetas de ensayo. Por consiguiente, de este modo se determinó la contracción mediante medición múltiple de las probetas de ensayo después de tiempos de endurecimiento de diferente duración.

**Ejemplos: producción de espumas de PU**

- 10 En el caso de empleo de los compuestos de la fórmula (OHV) según la invención, que se presentaban como producto sólido o tenían una viscosidad muy elevada, estos se disolvieron en el agente ignífugo y se emplearon en esta forma.

- 15 La realización de los espumados se efectuó en el procedimiento de mezclado manual. A tal efecto se pesaron en un vaso los compuestos según la invención, polioles, agentes ignífugos, catalizadores, agua, estabilizador de espuma convencional, o bien según la invención, y agente propulsor, y se mezclaron con un agitador de plato (6 cm de diámetro) 30 segundos a 1000 rpm. Mediante nueva pesada se determinó la cantidad de agente propulsor evaporada en el proceso de mezclado, y se completó de nuevo. A continuación se añadió el isocianato (MDI), se agitó la mezcla de reacción con el agitador descrito 5 segundos a 3000 rpm. En el caso de espumado vertido in situ se espumó el propio vaso, en otro caso se trasladó la mezcla a cajas revestidas con papel de superficie base de 27 x 14 cm.

- 20 En el caso de aplicaciones fluidas, como por ejemplo sistemas frigoríficos, se introdujo la mezcla inmediatamente en un molde de aluminio termostatzado a 45°C con las dimensiones 145 cm x 14,5 cm x 3,5 cm. En este caso, la cantidad de empleo de formulación de espuma se debía dimensionar de modo que se situara 15 % por encima de la cantidad necesaria para el llenado mínimo del molde. Según método de investigación, las probetas de ensayo se cortaron a partir de los bloques de espuma ya después de 2 horas, o se tomaron las muestras después de un día.

- 25 En las espumas del vaso se valoró visualmente el comportamiento de ascenso, es decir, la forma externa, la superficie de la espuma, así como el grado de alteraciones internas y la estructura de poro por medio de una superficie de corte en la parte superior de la espuma, en base a una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma sin alternaciones y 1 una espuma alterada considerablemente.

Las durezas de indentación de las espumas se midieron en probetas de ensayo cúbicas con 5 cm de longitud de borde según la norma DIN 53421 hasta una compresión de 10 % (se indica la tensión compresiva que se produce como máximo en este intervalo de medición).

- 30 En las Tablas 2, 3 y 4 se reúnen resultados con espumas de ascenso libre (cajas).

En este caso, los ejemplos provistos de “comp.” son los ejemplos comparativos no inventivos. En este caso se reúnen: las recetas empleadas para la producción de las espumas, los pesos de las probetas de ensayo (con dimensiones de 10x10x10 cm), así como los volúmenes de probetas de ensayo, y con ello la contracción después de diferentes intervalos de tiempo.

- 35 Tabla 2

Formulación de Ejemplo	1-comp.	1	2-comp.	2	3-comp.	3
PS 2352	100	94	100	94	100	94
OHV-1	0	6	0	6	0	6
Kosmos 75	3	3	3	3	3	3
PMDETA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Siloxano 2	2	2	2	2	2	2
TGPP	20	20	20	20	20	20
Agua	1	1	1	1	1	1
Ciclopentano	13	13	14	14	15	15
MDI (44V20)	180	180	180	180	180	180

## ES 2 791 976 T3

Formulación de Ejemplo	1-comp.	1	2-comp.	2	3-comp.	3
<i>Peso de probeta de ensayo en g</i>	31,5	31,5	31,3	30,7	29,3	29,7
<i>Volumen en ml después de 2 horas</i>	981,1	981,2	980,0	978,9	972,7	975,4
<i>Densidad en kg / m<sup>3</sup></i>	32,1	32,1	31,9	31,4	30,1	30,4
<i>Volumen en ml después de 24 horas</i>	957,4	966,4	941,6	957,7	931,2	947,7
<i>24 horas contracción / %</i>	2,42	1,51	3,92	2,17	4,27	2,84
<i>Volumen en ml después de 6 días</i>	929,3	947,5	903,8	938,3	880,3	913,5
<i>6 días contracción / %</i>	5,28	3,43	7,78	4,15	9,50	6,35

En los tres ejemplos, las espumas que se produjeron con compuestos OH-funcionales según la invención presentan una contracción menor que los ejemplos comparativos. Este era el caso tanto después de 24 horas como también después de 6 días.

### 5 Tabla 3 – sistemas puramente impulsados por agua

Formulación de Ejemplo	4-comp.	4
Daltolac R 471	30	30
Daltolac R 251	70	64
OHV-1		6
DMCHA	1,5	1,5
Siloxano 1	2	2
T CPP	20	20
Agua	5	5
MDI (44V20)	190	190
<i>Peso de probeta de ensayo en g</i>	32,0	31,5
<i>Volumen en ml después 2 horas</i>	971	963
<i>Densidad en kg / m<sup>3</sup></i>	32,9	33,1
<i>Volumen en ml después de 24 horas</i>	954	949
<i>24 horas contracción / %</i>	1,8	1,5
<i>Volumen en ml después de 6 días</i>	940	937
<i>6 días contracción / %</i>	3,3	2,7

En el Ejemplo 4 se analizó una formulación puramente impulsada por agua. En este caso, la espuma que se produjo con compuestos OH-funcionales según la invención presenta una contracción menor que el ejemplo comparativo. Este era el caso tanto después de 24 horas como también después de 6 días.

### 10 En la Tabla 4 se reúnen resultados con los compuestos alcoxlados OHV-2 a OHV-5.

Tabla 4

Formulación de Ejemplo	5-comp.	5a	5b	5c	5d
PS 2352	100	95	95	95	95
OHV-2	-	5			
OHV-3			5		
OHV-4				5	

Formulación de Ejemplo	5-comp.	5a	5b	5c	5d
OHV-5					5
Kosmos 75	3	3	3	3	3
PMDETA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Siloxano 2	2	2	2	2	2
TCPP	10	10	10	10	10
Agua	1	1	1	1	1
Ciclopentano	15	15	15	15	15
MDI (44V20)	180	180	180	180	180
<i>Peso de probeta de ensayo en g</i>	30,4	29,2	29,4	30,4	29,6
<i>Volumen en ml después de 2 horas</i>	970,3	969,0	973,7	963,9	972,3
<i>Densidad en kg / m<sup>3</sup></i>	31,4	30,1	30,2	31,5	30,4
<i>Volumen en ml después de 24 horas</i>	935,4	943,5	952,26	942,4	962,8
<i>24 horas contracción / %</i>	3,6	2,6	2,2	2,2	1,0

También en el caso de compuestos alcoxilados, ya después de 24 horas se puede identificar que las formulaciones de espuma según la invención presentan una tendencia a la contracción reducida.

#### Ejemplos para la mejora de la dureza de indentación

- 5 Para los espumados reunidos en la Tabla 5 se calentaron las materias primas a 40°C con el fin de que las viscosidades no fueran demasiado elevadas y se pudiera garantizar un buen entremezclado de los componentes. En este caso se determinaron las durezas de indentación en la valoración.

Tabla 5

Formulación de Ejemplo	6.	6-comp.	7	7-comp.	8	8-comp.
PS 2412	70	100			70	100
PS 3152			70	100	0	
OHV-1	30		30		30	
Kosmos 75	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
PMDETA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Siloxano 1	2	2	2	2	2	2
Agua	2	2	2	2	1,5	1,5
MDI (44V20)	200	200	200	200	200	200
<Índice>	209	223	184	186	227	244
<i>Densidad en kg / m<sup>3</sup></i>	44,7	43,6	45,5	46,9	48,9	49,8
<i>Dureza de indentación en kPa</i>						
- vertical	266	214	263	213	402	230
- horizontal	176	140	205	145	189	153

- 10 Los ejemplos 6 a 8 muestran que, en el caso de empleo de compuestos según la invención, en comparación con poliols con índices de OH comparables disponibles comercialmente se pudieron obtener durezas de indentación más elevadas en las espumas sin tener que aumentar las densidades. Los valores medidos de los ejemplos según la invención eran continuamente más elevados que en los ejemplos no según la invención, tanto en el sentido ascendente (vertical) como también transversalmente al sentido ascendente (horizontal). En este caso, es especialmente interesante que la elevada dureza de la espuma se pudo obtener sin un aumento del índice o de la cantidad de isocianato.
- 15

**Ejemplos de comportamiento ante el fuego (ensayo B2)**

Para los espumados reunidos en la Tabla 6 se calentaron las materias primas a 40°C con el fin de que las viscosidades no fueran demasiado elevadas y se pudiera garantizar un buen entremezclado de los componentes. En este caso, en la valoración se determinaron las propiedades ignífugas para la clasificación B2 (DIN 4102) por medio de la altura de llama.

5 Tabla 6

Formulación de Ejemplo	9	10	11
Datolac 471	10		
PEG 400			60
OHV-1	27	30	40
TGPP	63	70	
Kosmos 75	1,5	1,5	1,5
DMCHA	0,6	0,6	0,6
Siloxano 1	2	2	2
Agua	1	1	1
MDI (44V20)	180	150	220
<Índice>	366	374	250
Altura de llama en mm	80	75	130

10 Los ejemplos 9 a 11 muestran que los compuestos según la invención son apropiados para producir espumas con muy buenas propiedades ignífugas. De este modo, en los Ejemplos 9 y 10 se puede trabajar con cantidades muy elevadas de agentes ignífugos, lo que conduce a formulaciones muy inestables con polioles convencionales. En el Ejemplo 11 se pudo prescindir completamente de agentes ignífugos y aun así obtener una altura de llama de menos de 150 mm.

**Ejemplos en aplicaciones fluidas para la mejora de la dureza de indentación**

Los espumados reunidos en la Tabla 7 se realizaron en el molde de aluminio descrito anteriormente – la denominada lanza Bosch – para simular la situación con estrés de flujo en una producción de neveras. Las valoraciones y mediciones se efectuaron después de 24 horas.

15 Tabla 7

Formulación: Ejemplo	12-comp.	12a	12b
Daltolac R 471	100	97,5	95
OHV-1		2,5	5
TEGOAMIN DMCHA	1,5	1,5	1,5
Siloxano 1	2	2	2
ciclopentano	13	13	13
Agua	1,8	1,8	1,8
MDI (44V20)	170	170	170
<Índice>	122	122	122
Valor $\lambda$ en mW/m·K	23,6	23,5	23,7
Dureza de indentación en kPa			
- vertical	184	195	220

No obstante, también en este caso se demuestra que con los compuestos según la invención se pudieron mejorar las durezas de indentación, es decir, las propiedades mecánicas de las espumas, sin tener que aceptar pérdidas de calidad en los valores Lambda.

**5 Ejemplo con compuestos según la invención como estabilizador de espuma**

Se empleo el sistema de espuma dura de PUR citado en la Tabla 8 para las aplicaciones de vertido in situ.

Tabla 8: Formulación de vertido in situ

Componente	Proporción ponderal
Voranol RN 490	70 partes
Terate 203	20 partes
Stepanpol PS 3152	10 partes
T CPP	6 partes
N,N-dimetiletanolamina	0,35 partes
DMCHA	1,6 partes
Kosmos 19	0,07
Agua	0,33 partes
Estabilizador de espuma	1,3 partes
Ciclopentano	21 partes
Desmodur 44V20L	151 partes

Los resultados de las aplicaciones de vertido in situ se indican en la Tabla 9.

**10 Tabla 9: resultados de vertido in situ**

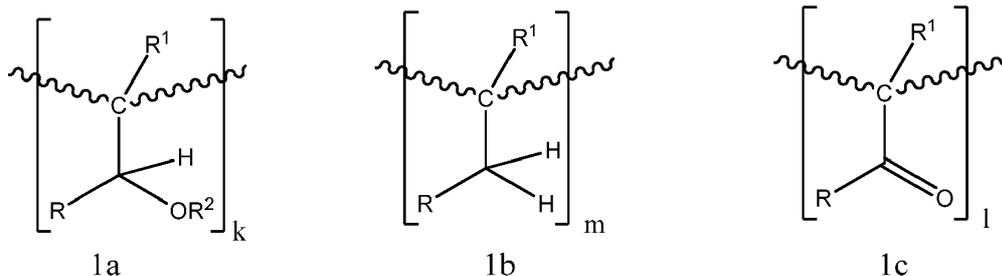
Ej.	Estabilizador	Defectos en el interior (1-10)	Estructura de poro (1-10)	Comportamiento de ascenso	Superficie
13a	OHV-2	6	5	5	5
13b	OHV-3	6	6	5	5
13-comp.	Siloxano 1	8	7	6	7

Los Ejemplos 13a y 13b muestran que los compuestos según la invención se pueden emplear como componente estabilizador en la producción de espumas de PU. Se obtienen espumas de calidad comparable a las obtenidas con estabilizadores que contienen Si en el Ejemplo 13-comp.

## REIVINDICACIONES

1.- Composición para la producción de espuma dura de poliuretano, que comprende al menos un componente de isocianato, un componente de polioliol, opcionalmente un catalizador, que cataliza la formación de un enlace de uretano o isocianurato, opcionalmente agentes propulsores,

5 presentando la composición adicionalmente al menos un compuesto OH-funcional (OHV), obtenible mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo el compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de la Fórmula (1a), así como opcionalmente de las Fórmulas (1b) y/o (1c),



10 con

R = resto hidrocarburo aromático con 6-14 átomos de carbono o resto hidrocarburo (ciclo)alifático con 1-12 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos los restos hidrocarburo en caso dado,

R<sup>1</sup> = H o CH<sub>2</sub>OH,

15

R<sup>2</sup> = H o un resto de la fórmula -(CH<sub>2</sub>-CH(R')O-)<sub>y</sub>-H

con R' igual a hidrógeno, metilo, etilo o fenilo e y = 1 a 50,

k = 2 a 15, preferentemente 3 a 12, de modo especialmente preferente 4 a 11,

m = 0 a 13, preferentemente 0 a 9,

l = 0 a 2,

20 situándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferentemente entre 5 y 12, y siendo k > m,

con la condición de que al menos 90 partes en peso de los polioliol contenidos, referido a 100 partes en peso de componente de polioliol, presenten un índice de OH mayor que 100, preferentemente mayor que 150, en especial mayor que 200.

25

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto OH-funcional (OHV) está contenido en cantidad total en una proporción másica de 0,5 a 100,0 partes, preferentemente 1 a 80 partes, y de modo especialmente preferente 3 a 50 partes, referido a 100 partes de componente de polioliol.

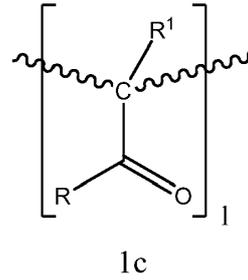
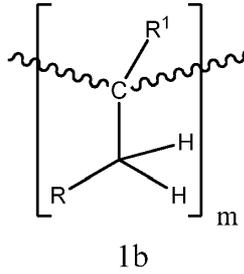
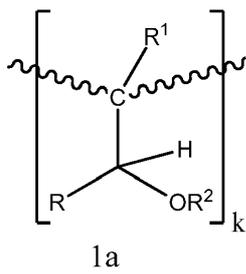
3.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto OH-funcional (OHV) está contenido en cantidad total en una proporción másica de al menos 30 partes, preferentemente al menos 35 partes, de modo especialmente preferente al menos 40 partes, referido a 100 partes de componente de polioliol.

30

4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que además están contenidos poliesterpolioliol.

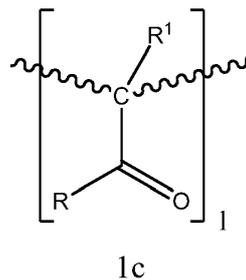
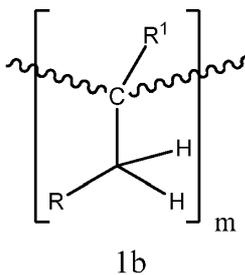
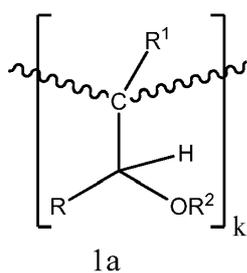
35

5.- Procedimiento para la producción de espuma dura de poliuretano mediante reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, caracterizado por que la reacción se efectúa en presencia de al menos un compuesto OH-funcional (OHV), obtenible mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo este compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de la Fórmula (1a), así como opcionalmente de las Fórmulas (1b) y/o (1c),



con

- 5 R = resto hidrocarburo aromático con 6-14 átomos de carbono o resto hidrocarburo (ciclo)alifático con 1-12 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos los restos hidrocarburo en caso dado,  
 R<sup>1</sup> = H o CH<sub>2</sub>OH,  
 R<sup>2</sup> = H o un resto de la fórmula -(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)-<sub>y</sub>-H
- 10 con R' igual a hidrógeno, metilo, etilo o fenilo e y = 1 a 50,  
 k = 2 a 15, preferentemente 3 a 12, de modo especialmente preferente 4 a 11,  
 m = 0 a 13, preferentemente 0 a 9,  
 l = 0 a 2,  
 situándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferentemente entre 5 y 12, y siendo k > m,
- 15 con la condición de que al menos 90 partes en peso de los poliols contenidos, referido a 100 partes en peso de componente de polioliol, presenten un índice de OH mayor que 100, preferentemente mayor que 150, en especial mayor que 200.
- 6.- Espuma dura de poliuretano, obtenible mediante un procedimiento según la reivindicación 5.
- 7.- Espuma dura de poliuretano según la reivindicación 6, caracterizado por que el peso volumétrico asciende de 50 a 750 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 5 a 350 kg/m<sup>3</sup>.
- 8.- Espuma dura de poliuretano según la reivindicación 6 o 7, caracterizada por que el contenido en células cerradas asciende a > 80%, preferentemente > 90 %, determinándose el contenido en células cerradas según la norma DIN ISO 4590.
- 9.- Espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que presenta 0,1 a 60 % en masa, preferentemente 0,5 a 40 % en masa, y de modo especialmente preferente de 1 a 30 % en masa de compuestos OH-funcionales (OHV).
- 10.- Empleo de la espuma según una de las reivindicaciones 6 a 9 como material aislante en la técnica de refrigeración, en unidades de refrigeración, en el sector de construcción, automovilístico, construcción naval y/o electrónico, como paneles aislantes, como espuma en spray, como espuma de un componente.
- 11.- Empleo de compuestos OH-funcionales (OHV), obtenibles mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo el compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de la Fórmula (1a), así como opcionalmente de las Fórmulas (1b) y/o (1c),



con

- 5 R = resto hidrocarburo aromático con 6-14 átomos de carbono o resto hidrocarburo (ciclo)alifático con 1-12 átomos de carbono, pudiendo estar sustituidos los restos hidrocarburo en caso dado,

R<sup>1</sup> = H o CH<sub>2</sub>OH,

R<sup>2</sup> = H o un resto de la fórmula -(CH<sub>2</sub>-CH(R')O)-<sub>y</sub>-H

- 10 con R' igual a hidrógeno, metilo, etilo o fenilo e y = 1 a 50,

k = 2 a 15, preferentemente 3 a 12, de modo especialmente preferente 4 a 11,

m = 0 a 13, preferentemente 0 a 9,

l = 0 a 2,

situándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferentemente entre 5 y 12, y siendo k > m,

- 15 en la producción de espumas duras de PU.

12.- Empleo según la reivindicación 11 para la reducción de la contracción, determinándose la contracción por medio de medición múltiple de los volúmenes de probetas de ensayo después de tiempos de almacenamiento de diferente duración.

- 20 13.- Empleo según la reivindicación 11 como componente estabilizador de espuma en la producción de espumas de PU.

14.- Empleo según la reivindicación 11 para la mejora de la resistencia al fuego de la espuma de PU, preferentemente la mejora de la resistencia a las llamas y/o la reducción de la altura de llama, en especial para el cumplimiento de la norma de seguridad contra incendios de al menos B2 según la norma DIN 4102-1.

- 25 15.- Empleo según la reivindicación 11 para la mejora de la dureza de indentación, determinable según la norma DIN 53421.