

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 850**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2015** **E 15175631 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** **EP 3115389**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2020

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
GLOS, MARTIN

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 793 850 T3

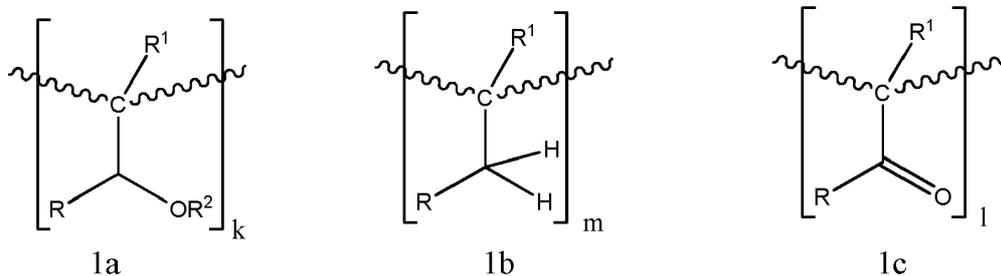
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

- 5 La presente invención pertenece al campo de los poliuretanos, en particular de las espumas de poliuretano. En particular se refiere a la producción de espumas de poliuretano usando compuestos OH-funcionales especiales, así como además al uso de las espumas, que se produjeron con la misma. A este respecto se trata de espumas duras de poliuretano.
- 10 Por poliuretano (PU) se entiende en el marco de la presente invención en particular un producto que puede obtenerse mediante la reacción de poliisocianatos y polioles o compuestos con grupos reactivos frente al isocianato. A este respecto, además del poliuretano también pueden formarse grupos funcionales adicionales como, por ejemplo, uretdionas, carbodiimidas, isocianuratos, alofanatos, biurets, ureas y/o uretiminas. Por tanto, por PU en el sentido de la presente invención se entienden tanto poliuretano como poliisocianurato, poliureas y productos de reacción de poliisocianato que contienen uretdiona, carbodiimida, alofanato, biuret y uretimina. Por espuma de poliuretano (espuma de PU) en el marco de la presente invención se entiende espuma, que se obtiene como producto de reacción a base de poliisocianatos y polioles o compuestos con grupos reactivos frente al isocianato. A este respecto, además del poliuretano que le da el nombre, también pueden formarse grupos funcionales adicionales como, por ejemplo, alofanatos, biurets, ureas, carbodiimidas, uretdionas, isocianuratos o uretiminas.
- 15
- 20 En la mayoría de las aplicaciones para espumas de poliuretano se intenta conseguir un peso volumétrico (densidad) lo más reducido posible de la espuma, para tener que emplear la menor cantidad de material y tener los menos costes posible. De este modo se influye de manera negativa en las propiedades mecánicas de una espuma de PU. Así, un acolchado de asiento con un peso volumétrico reducido no puede alcanzar la fuerza de recuperación y con ello la comodidad de asiento como una espuma con una densidad mayor. Esto es aplicable igualmente para espumas duras que, en el caso de densidades menores, presentan propiedades mecánicas correspondientemente peores, como, por ejemplo, resistencia a la compresión. A este respecto, en el caso de espumas de células cerradas se produce el denominado encogimiento. La espuma pierde volumen tras su producción, porque la matriz de polímero no puede resistir la presión atmosférica. El experto en la técnica conoce este efecto.
- 25
- 30 En la práctica se utiliza habitualmente más mezcla de reacción que la necesaria en teoría para llenar un determinado volumen. Esta denominada sobreempaquetadura es necesaria para llenar completamente un molde y/o conseguir un peso volumétrico mayor, para que al final esté disponible una espuma que no se encoge. De este modo se consigue que los productos producidos de manera correspondiente como, por ejemplo, frigoríficos, placas de aislamiento o elementos compuestos metálicos conserven su estabilidad de forma y no presenten ninguna deformación.
- 35
- 40 En el caso de espumas de ascenso libre como, por ejemplo, espuma atomizada, tiene que haberse añadido a la composición de manera correspondiente una mezcla de reacción, también denominada formulación de espuma, de modo que se alcancen las propiedades mecánicas necesarias.
- 45 El documento del estado de la técnica EP 0 040 131 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano flexibles partiendo de una composición que comprende un poliisocianato orgánico, un catalizador, un agente expansivo y un poliéter-poliol, comprendiendo la composición además una resina hidroxilada, a base de condensado de cetona-formaldehído. En este documento no se comentan espumas duras de poliuretano.
- 50 El objetivo concreto de la presente invención era ahora posibilitar la provisión de espumas de PU con propiedades mecánicas mejoradas. Concretamente, se pretende que las espumas de PU se caractericen en particular por un encogimiento reducido.
- 55 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que con el uso de determinados compuestos OH-funcionales según la invención a base de resinas de cetona-aldehído parcial o completamente hidrogenadas pueden producirse espumas de PU con propiedades mecánicas mejoradas. Las espumas de PU correspondientes muestran con la misma densidad en particular una menor tendencia al encogimiento. De este modo es posible producir productos correspondientes, tales como muebles refrigeradores, paneles de aislamiento o espuma atomizada con un peso menor que hasta la fecha.
- 60 Ante este trasfondo se describen composiciones adecuadas para la producción de espumas de poliuretano, que comprenden al menos un componente de isocianato, opcionalmente un componente de poliol, opcionalmente un catalizador, que cataliza la configuración de un enlace uretano o isocianurato, opcionalmente un agente expansivo, presentando la composición adicionalmente al menos un compuesto OH-funcional (OHV), que puede obtenerse mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo el compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de fórmula (1a) así como opcionalmente de fórmulas (1b) y/o (1c). En particular están contenidos obligatoriamente, es decir no opcionalmente, el componente de poliol y el catalizador.
- 65 El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de espuma dura de PU según la reivindicación 1.

Los compuestos OH-funcionales que deben utilizarse según la invención pueden obtenerse mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído y contienen al menos 1 elemento estructural de fórmula (1a) así como opcionalmente de fórmulas (1b) y/o (1c).



5

siendo

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

R¹ = H o CH₂OH,

15 R² = H o un resto de fórmula



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

20

k = de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 12, de manera especialmente preferible de 4 a 11,

m = de 0 a 13, preferiblemente de 0 a 9, por ejemplo, de 1 a 9,

25

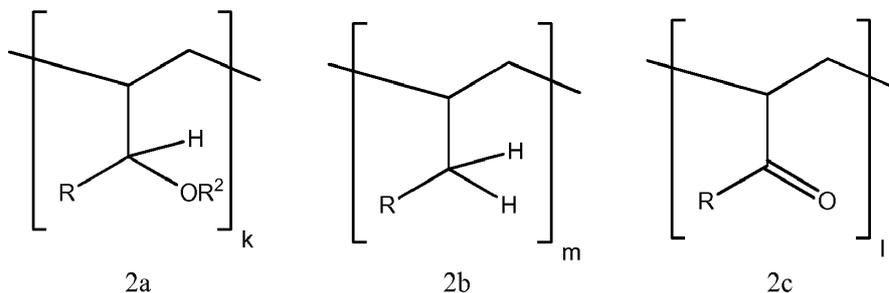
l = de 0 a 2, por ejemplo, de 1 a 2,

encontrándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferiblemente entre 5 y 12 y siendo k > m.

30

Los elementos estructurales pueden estar distribuidos de manera alternante o estadística, pudiendo estar enlazados los elementos estructurales grupos CH₂ de manera lineal y/o grupos CH de manera ramificada.

En una forma preferida de la invención, los compuestos OH-funcionales que deben utilizarse según la invención contienen al menos 1 elemento estructural de fórmula (2a) así como opcionalmente de fórmulas (2b) y/o (2c),



35

teniendo los índices k, m y l, así como los restos R y R² los significados descritos anteriormente.

40

El objeto según la invención posibilita la provisión de plástico celular de PU, preferiblemente plástico celular duro de PU, que se caracteriza por un encogimiento reducido. Los plásticos celulares de PU resultantes presentan ventajosamente estabilidad dimensional, son hidrolíticamente estables, presentan un comportamiento a largo plazo excelente. Disponen ventajosamente de propiedades de aislamiento muy buenas, una capacidad de aislamiento muy alta, una resistencia mecánica alta, una rigidez alta, una resistencia a la presión alta.

45

Las resinas de cetona-aldehído y su producción, en particular mediante la condensación de cetonas con aldehídos, se conocen ya desde hace mucho tiempo. Su producción tiene lugar, por ejemplo, mediante la condensación catalizada con álcali de cetonas con aldehídos. Como aldehídos se tienen en cuenta en particular formaldehído, pero

también otros como, por ejemplo, acetaldehído y furfural. Además de cetonas alifáticas como, por ejemplo, acetona, pueden utilizarse sobre todo productos cíclicos tales como ciclohexanona, metilciclohexanona y ciclopentanona. Procedimientos para la producción se describen, por ejemplo, en los documentos DE 3324287 A1, DE 102007045944 A1, US 2540885, US 2540886, DE 1155909 A1, DE 1300256 y DE 1256898.

También se conocen en sí los compuestos OH-funcionales (OHV) que deben utilizarse según la invención, que pueden obtenerse mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído.

Su producción y uso se describe detalladamente en los siguientes documentos:

El documento DE 102007018812 A1, que por la presente se introduce como referencia y a toda cuya divulgación se remite y cuyo contenido se incorpora a esta solicitud, describe la producción de resinas de cetona-aldehído hidrogenadas con carbonilo así como la reacción parcial o completa de los grupos hidroxilo de resinas de cetona-aldehído hidrogenadas con carbonilo con uno o varios óxidos de alquileo y dado el caso la posterior esterificación completa o parcial con ácidos orgánicos y/o inorgánicos, en particular en el mismo se describe la producción de compuestos alcoxilados de fórmula (1a), es decir siendo $R2 \neq H$ y su uso como agentes dispersantes. Igualmente se describen en el mismo variantes estructurales con cetonas birreactivas.

El documento DE 102006000644 A1, que por la presente se introduce como referencia y a toda cuya divulgación se remite y cuyo contenido se incorpora a esta solicitud, describe en el mismo como componente A) las resinas hidroxifuncionales que pueden utilizarse en el sentido de las presente invención en este caso. En particular se describen en el mismo productos derivados hidrogenados de las resinas a partir de cetona y aldehído. Durante la hidrogenación de las resinas de cetona-aldehído se produce la transformación del grupo carbonilo de la resina de cetona-aldehído en un grupo hidroxilo secundario, a este respecto puede disociarse una parte de los grupos hidroxilo, de modo que se obtienen como resultado grupos alquilo. Se describe el uso en diferentes sectores, pero ninguna espuma de poliuretano.

El documento DE10326893A1, que por la presente se introduce como referencia y a toda cuya divulgación se remite y cuyo contenido se incorpora a esta solicitud, describe la producción de resinas de cetona-aldehído, que pueden utilizarse para la producción de las resinas hidroxifuncionales que pueden utilizarse según la invención. Se describe el uso en diferentes sectores, pero ninguna espuma de poliuretano.

Las resinas de cetona-aldehído según la invención pueden contener cetonas alifáticas y/o cíclicas, preferiblemente ciclohexanona y todas las ciclohexanonas alquilsustituidas con uno o varios restos alquilo, que presentan en total de 1 a 8 átomos de hidrógeno, individualmente o en mezcla. Como ejemplos pueden mencionarse 4-terc-amilciclohexanona, 2-sec-butilciclohexanona, 2-terc-butilciclohexanona, 4-terc-butilciclohexanona, 2-metilciclohexanona y 3,3,5-trimetilciclohexanona. Se prefieren ciclohexanona, 4-terc-butilciclohexanona y 3,3,5-trimetilciclohexanona.

Como aldehídos alifáticos son adecuados en principio aldehídos no ramificados o ramificados como, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, n-butiraldehído y/o iso-butiraldehído así como dodecanal, etc.; sin embargo, preferiblemente se utiliza formaldehído solo o en mezclas.

El formaldehído se utiliza habitualmente como disolución acuosa aproximadamente a del 25 al 40% en peso. Otras formas de utilización del formaldehído como, por ejemplo, también el uso como para-formaldehído o trioxano son igualmente posibles. Los aldehídos aromáticos como, por ejemplo, benzaldehído, pueden estar contenidos igualmente en mezcla con formaldehído.

Como monómeros adicionales, las resinas de cetona-aldehído según la invención pueden contener prioritariamente cetonas, solas o en mezcla, que presentan carácter alicíclico, cicloalifático, aromático o mixto. Como ejemplos se mencionan acetona, acetofenona, metiletilcetona, heptanona-2, pentanona-3, metilisobutilcetona, ciclopentanona, ciclododecanona, mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilciclopentanona, cicloheptanona y ciclooctanona. Sin embargo se prefieren metiletilcetona y acetofenona. En general pueden utilizarse todas las cetonas mencionadas como adecuadas en la bibliografía para síntesis de resina de cetona, por regla general todas las cetonas C-H-ácidas.

En una forma de realización preferida se usan compuestos OH-funcionales (OHV) que deben utilizarse 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) que deben utilizarse según la invención, como sustancias reactivas frente al isocianato adicionales pueden utilizarse todos los componentes reactivos frente al isocianato conocidos según el estado de la técnica como polioles.

Los compuestos OH-funcionales (OHV) que deben utilizarse según la invención pueden usarse en sustancia o también en un disolvente. A este respecto pueden utilizarse todas las sustancias adecuadas, que pueden usarse en la

producción de espumas de PU. Preferiblemente, como disolvente pueden usarse sustancias, que ya se utilizan en formulaciones habituales como, por ejemplo, compuestos OH-funcionales, polioles, agentes ignífugos, etc.

Es posible una composición, que contiene los siguientes componentes:

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

A este respecto se prefiere que los componentes b) y d) estén contenidos obligatoriamente.

Corresponde a una forma de realización preferida de la invención que para la producción de las espumas de poliuretano se utilicen un componente con al menos 2 grupos reactivos frente al isocianato, preferiblemente un componente de polioliol, un catalizador así como un poliisocianato y/o un prepolímero de poliisocianato. A este respecto, el catalizador se incorpora en particular a través del componente de polioliol. Componentes de polioliol, catalizadores así como poliisocianatos y/o prepolímeros de poliisocianato adecuados se describen más adelante.

Es posible la producción de composiciones para la producción de espumas de PU, que solo contengan una parte de los componentes a) a g), en particular los componentes a) a g) excepto los isocianatos c).

Los compuestos OH-funcionales (OHV) que deben utilizarse según la invención, en cantidad total, pueden utilizarse preferiblemente en una proporción en masa de desde 0,1 hasta 100,0 partes (pphp), preferiblemente de 1 a 80 partes y de manera especialmente preferible de 3 a 50 partes con respecto a 100 partes (pphp) de componente de polioliol, en este caso polioles como totalidad de todos los compuestos reactivos frente al isocianato. Es decir, cuando se utilizan 100 partes (pphp) de OHV, entonces no está contenido ningún componente reactivo frente al isocianato adicional.

Es decir, en una forma de realización preferida se utilizan solo los compuestos OH-funcionales (OHV), pero ningún polioliol adicional. En otra forma de realización claramente más preferida, además de los compuestos OH-funcionales (OHV) se utiliza además un polioliol adicional, que es distinto de OHV.

Por tanto, los compuestos OH-funcionales (OHV) que deben utilizarse según la invención pueden utilizarse tanto como aditivo en cantidades reducidas como como componente principal en cantidades grandes, según qué perfil de propiedades se desee.

En el caso de la utilización como aditivo pueden utilizarse preferiblemente en una proporción en masa de desde 0,1 hasta 10 partes (pphp), preferiblemente de 0,5 a 8, de manera especialmente preferible de 0,9 a 6 partes con respecto a 100 partes (pphp) de componente de polioliol, en este caso polioles como totalidad de todos los compuestos reactivos frente al isocianato.

En el caso de la utilización como componente principal pueden utilizarse preferiblemente en una proporción en masa de desde 10 hasta 100 partes (pphp), preferiblemente de 20 a 95 partes, de manera especialmente preferible de 30 a 90 partes con respecto a 100 partes (pphp) de componente de polioliol, en este caso polioles como totalidad de todos los compuestos reactivos frente al isocianato.

Polioles adecuados como componente de polioliol b) en el sentido de la presente invención son todas las sustancias orgánicas con uno o varios grupos reactivos frente a isocianatos, preferiblemente grupos OH, así como sus preparaciones. Polioles preferidos son todos los polieterpolioles y/o poliesterpolioles y/o policarbonatos alifáticos que contienen grupos hidroxilo usados habitualmente para la producción de sistemas de poliuretano, en particular recubrimientos de poliuretano, elastómeros de poliuretano o también plásticos celulares, en particular polieterpolicarbonatopolioles y/o polioles de origen natural, los denominados "natural oil based polyols" (NOP). Habitualmente, los polioles presentan una funcionalidad de desde 1,8 hasta 8 y pesos moleculares promedio en número en el intervalo de desde 500 hasta 15000. Habitualmente se utilizan los polioles con índices de OH en el intervalo de desde 10 hasta 1200 mg de KOH/g.

Los polieterpolioles pueden producirse según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante la polimerización aniónica de óxidos de alqueno en presencia de hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos o aminas como

catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora, que contiene unidos preferiblemente 2 o 3 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante la polimerización catiónica de óxidos de alquileo en presencia de ácidos de Lewis tal como, por ejemplo, pentacloruro de antimonio o eterato de trifluoruro de boro, o mediante catálisis de cianuro metálico doble. Los óxidos de alquileo adecuados contiene de 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Ejemplos son tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno; preferiblemente se utilizan óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse de manera individual, acumulativa, por bloques, sucesivos de manera alternante o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se utilizan en particular compuestos con al menos 2, preferiblemente de 2 a 8 grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula. Como moléculas iniciadoras pueden utilizarse, por ejemplo, agua, alcoholes 2-, 3- o 4-valentes tales como etilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, aceite de ricino, etc., polioles polifuncionales superiores, en particular compuestos de azúcar tales como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como, por ejemplo, productos de condensación oligoméricos a partir de fenol y formaldehído y condensados de Mannich a partir de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina, o aminas tales como anilina, EDA, TDA, MDA y PMDA, de manera especialmente preferible TDA y PMDA. La elección de la molécula iniciadora adecuada depende del respetivo campo de aplicación del polieterpoliol resultante en la producción de poliuretano.

Los poliesterpolioles se basan en ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos polivalentes, preferiblemente con de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico y ácido fumárico. Ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalinodicarboxílicos isoméricos. Los poliesterpolioles se obtienen mediante la condensación de estos ácidos carboxílicos polivalentes con alcoholes polivalentes, preferiblemente de dioles o trioles con de 2 a 12, de manera especialmente preferible con de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente trimetilolpropano y glicerina.

Los polieterpolicarbonatopolioles son polioles, que contienen unido dióxido de carbono como carbonato. Dado que el dióxido de carbono se produce en muchos procesos en la industria química en cantidades grandes como subproducto, el uso de dióxido de carbono como comonomero en polimerizaciones de óxido de alquileo es de interés particular 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 uso de CO₂ como comonomero es ecológicamente muy ventajoso, dado que esta reacción representa la reacción de un gas de efecto invernadero para dar un polímero. La producción de polieterpolicarbonatopolioles mediante la adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales usando catalizadores se conoce desde hace mucho tiempo. A este respecto pueden utilizarse diferentes sistemas de catalizadores: La primera generación la representaran las sales de cinc o de aluminio heterogéneas, tal como se describen, por ejemplo, en el documento US-A 3900424 o US-A 3953383. Por lo demás se han utilizado satisfactoriamente complejos metálicos mono- y binucleares para la copolimerización de CO₂ y óxidos de alquileo (documentos WO 2010/028362, WO 2009/130470, WO 2013/022932 o WO 2011/163133). La clase más importante de sistemas de catalizadores para la copolimerización de dióxido de carbono y óxidos de alquileo la representan los catalizadores de cianuro metálico doble, también denominados catalizadores DMC (documentos US-A 4500704, WO 2008/058913). Óxidos de alquileo y sustancias iniciadoras H-funcionales adecuados son aquellos que también se utilizan para la producción de polieterpolioles libres de carbonato - tal como se describió anteriormente.

Los polioles a base de materias primas renovables "natural oil based polyols" (NOP) para la producción de espumas de poliuretano son de interés creciente en vista de la disponibilidad limitada a largo plazo de recursos fósiles, concretamente petróleo, carbón y gas, y ante el trasfondo de los precios crecientes del crudo y ya se describen múltiples veces en tales aplicaciones (documentos WO 2005/033167; US 2006/0293400, WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 y EP 1678232). Entretanto están disponibles en el mercado una serie de estos polioles de diferentes fabricantes (documentos WO2004/020497, US2006/0229375, WO2009/058367). En función de la materia prima de base (por ejemplo, aceite de habas de soja, aceite de palma o aceite de ricino) y el procesamiento que sigue se obtienen polioles con un perfil de propiedades diferente. A este respecto pueden diferenciarse esencialmente dos grupos: a) polioles a base de materias primas renovables, que se modifican hasta que pueden utilizarse en el 100% para la producción de poliuretanos (documentos WO2004/020497, US2006/0229375); b) polioles a base de materias primas renovables, que debido a su procesamiento y propiedades solo pueden sustituir en una cierta proporción al polioli de base petroquímica (documento WO2009/058367).

Una clase adicional de polioles que pueden utilizarse la representan los denominados polioles de carga (polioles poliméricos). Estos se caracterizan porque contienen cargas orgánicas sólidas hasta un contenido en sólidos del 40% o más en una distribución dispersada. Pueden utilizarse, entre otros, SAN-, PHD- y PIPA-polioles. Los SAN-polioles son polioles altamente reactivos, que contienen dispersado un copolímero a base de estireno/acrilonitrilo (SAN). Los PHD-polioles son polioles altamente reactivos, que contienen poliurea igualmente en forma dispersada. Los PIPA-polioles son polioles altamente reactivos, que contienen un poliuretano, por ejemplo, formado mediante la reacción *in situ* de un isocianato con una alcanolamina en un polioli convencional, en forma dispersada.

Una clase adicional de polioles que pueden utilizarse son aquellos, que se obtienen como prepolímeros mediante la reacción de polioli con isocianato en una relación molar de preferiblemente 100 con respecto 1 a 5 con respecto 1,

preferiblemente de 50 con respecto a 1 a 10 con respecto a 1. Tales prepolímeros se añaden preferiblemente disueltos en polímero, correspondiendo el polioliol preferiblemente al polioliol utilizado para la producción de los prepolímeros.

5 Una relación preferida de isocianato y polioliol, expresada como índice de la formulación, es decir como relación estequiométrica de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato (por ejemplo, grupos OH, grupos NH) multiplicado por 100, se encuentra en el intervalo de desde 10 hasta 1000, preferiblemente de 40 a 350. Un índice de 100 representa una relación molar de los grupos reactivos de 1 con respecto a 1.

10 Como componentes de isocianato c) se utilizan preferiblemente uno o varios poliisocianatos orgánicos con dos o más funciones isocianato. Como componentes de polioliol se utilizan preferiblemente uno o varios polioliolos con dos o más grupos reactivos frente a isocianato.

15 Isocianatos adecuados como componentes de isocianato en el sentido de esta invención son todos los isocianatos, que contienen al menos dos grupos isocianato. En general pueden usarse todos los isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y preferiblemente aromáticos en sí conocidos. De manera especialmente preferible se utilizan isocianatos en un intervalo de desde el 60 hasta el 200% en moles en relación con la suma de los componentes que consumen isocianato.

20 A modo de ejemplo pueden mencionarse en este caso diisocianatos de alquileno con de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileno, tal como diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato-1,4 de 2-etiltetrametileno, diisocianato-1,5 de 2-metilpentametileno, diisocianato-1,4 de tetrametileno, y preferiblemente diisocianato-1,6 de hexametileno (HMDI), diisocianatos cicloalifáticos, tales como 1,3- y 1-4-diisocianato de ciclohexano así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,35-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isofozona o abreviado IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotoluileno así como las mezclas de isómeros correspondientes, y preferiblemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) y las mezclas de isómeros correspondientes, diisocianato de naftaleno, diisocianato de dietiltolueno, mezclas de diisocianatos de 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI) y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianatos de tolueno (TDI). Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden utilizarse individualmente o en forma de sus mezclas. Igualmente pueden utilizarse "oligómeros" correspondientes de los diisocianatos (trímero de IPDI a base de isocianurato, biuret-uretdionas). Por lo demás es posible la utilización de prepolímeros a base de los isocianatos mencionados anteriormente.

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

40 Poliisocianatos orgánicos especialmente adecuados y por tanto se emplean de manera especialmente preferible diferentes isómeros del 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 bruto" o "MDI polimérico" (contiene además del isómero 4,4' también los isómeros 2,4' y 2,2' del MDI y productos con mayor número de núcleos) así como el producto binuclear denominado "MDI puro" a partir mayoritariamente de mezclas de isómeros 2,4' y 4,4' o sus prepolímeros. Ejemplos de isocianatos especialmente adecuados se exponen, por ejemplo, en los documentos EP 1712578, EP 1161474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1678232 y el documento WO 2005/085310, a los que se hace referencia en el presente documento en toda su extensión.

45 d) Catalizadores

50 Catalizadores d) adecuados en el sentido de la presente invención son todos los compuestos, que pueden acelerar la reacción de isocianatos con funciones OH, funciones NH u otros grupos reactivos frente al isocianato. A este respecto puede recurrirse a los catalizadores habituales conocidos del estado de la técnica, que comprenden, por ejemplo, aminas (cíclicas, acíclicas; monoaminas, diaminas, oligómeros con uno o varios grupos amino), compuestos metalorgánicos y sales metálicas, preferiblemente las de estaño, hierro, bismuto y cinc. En particular, como catalizadores pueden utilizarse mezclas de varios componentes.

55 Los componentes e) pueden ser compuestos que contienen silicio tensioactivos que sirven como aditivo, para optimizar la estructura de células deseada y el proceso de espumación. Por tanto, tales aditivos se denominan también estabilizadores de espuma. A este respecto, en el marco de esta invención pueden utilizarse todos los compuestos que contienen Si, que respaldan la producción de espuma (estabilización, regulación de células, apertura de células, etc.). Estos compuestos se conocen suficientemente del estado de la técnica.

60 Los compuestos OH-funcionales que deben utilizarse según la invención pueden tener ventajosamente propiedades tensioactivas y por consiguiente asumir al menos en parte el papel de los estabilizadores.

65 Como compuestos que contienen Si tensioactivos pueden utilizarse todos los compuestos conocidos, que son adecuados para la producción de espuma de PU.

Estructuras de siloxano correspondientes, que pueden utilizarse en el sentido de esta invención, se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos de patente, describiéndose en los mismos sin embargo el uso solo en espumas de poliuretano clásicas, como esponja en molde, colchón, material de aislamiento, espuma de construcción, etc.:

5 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 mencionados anteriormente se introducen por la presente como referencia y se consideran parte del contenido de divulgación de la presente invención.

10 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, el uso según la invención se caracteriza porque la cantidad total del/de los compuesto(s) que contiene(n) silicio utilizado(s) opcionalmente está dimensionada de tal manera que la proporción en masa con respecto al poliuretano terminado asciende a del 0,01 al 10% en peso, preferiblemente del 0,1 al 3% en peso.

15 El uso de agentes expansivos f) es opcional, según qué procedimiento de espumación se use. Puede trabajarse con agentes expansivos químicos y físicos. La elección del agente expansivo depende en este caso enormemente del tipo del sistema.

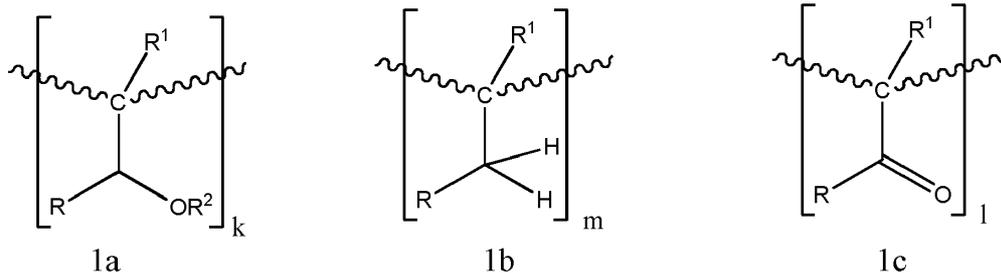
20 Según la cantidad del agente expansivo usado se produce una espuma con densidad alta o baja. Así, pueden producirse espumas con densidades de desde 5 kg/m³ hasta 900 kg/m³. Densidades preferidas son de 8 a 800, de manera especialmente preferible de 10 a 600 kg/m³, en particular de 30 a 150 kg/m³.

25 Como agentes expansivos físicos pueden utilizarse compuestos correspondientes con puntos de ebullición apropiados. Igualmente pueden utilizarse agentes expansivos químicos, que reaccionan con grupos NCO y liberación de gases, tales como, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Ejemplos de agentes expansivos son CO₂ licuado, nitrógeno, aire, líquidos volátiles, por ejemplo, hidrocarburos con 3, 4 o 5 átomos de carbono, preferiblemente ciclo-, iso- y n-pentano, fluorocarbonos, preferiblemente HFC 245fa, HFC 134a y HFC 365mfc, fluoroclorocarbonos, preferiblemente HCFC 141b, hidrofluoroolefinas (HFO) o hidrohaloolefinas como, por ejemplo, 1234ze, 1233zd(E) o 1336mzz, compuestos que contienen oxígeno tales como formiato de metilo, acetona y dimetoximetano, o clorocarburos, preferiblemente diclorometano y 1,2-dicloroetano.

35 Como aditivos g) pueden usarse todas las sustancias conocidas según el estado de la técnica, que se usan en la producción de poliuretanos, en particular de plásticos celulares de poliuretano, tales como, por ejemplo, agentes de reticulación y alargadores de cadena, estabilizadores frente a la degradación oxidativa (los denominados antioxidantes), agentes ignifugantes, tensioactivos, biocidas, aditivos de afinamiento de células, agentes de apertura de células, cargas sólidas, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación, espesantes, colorantes, pigmentos, pastas de color, sustancias aromáticas, emulsionantes, etc.

40 Como agentes ignifugantes, la composición según la invención puede presentar todos los agentes ignifugantes conocidos y adecuados para la producción de espumas de poliuretano. Agentes ignifugantes adecuados en el sentido de esta invención son preferiblemente compuestos de fósforo orgánicos líquidos, tales como fosfatos orgánicos libres de halógeno, por ejemplo, fosfato de trietilo (TEP), fosfatos halogenados, por ejemplo, fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (TCPP) y fosfato de tris(2-cloroetilo) (TCEP) y fosfonatos orgánicos, por ejemplo, fosfonato de dimetilmetano (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP), o sustancias sólidas tales como polifosfato de amonio (APP) y fósforo rojo. Por
45 lo demás son adecuados como agentes ignifugantes compuestos halogenados, por ejemplo, polioles halogenados, así como sustancias sólidas, tales como grafito expandible, óxidos de aluminio, compuestos de antimonio y melamina. La utilización según la invención de los compuestos OH-funcionales (OHV) posibilita la utilización de cantidades muy altas de agentes ignifugantes, en particular también agentes ignifugantes líquidos, como, por ejemplo, TEP, TCPP, TCEP, DMMP, lo que con polioles convencionales conduce a formulaciones muy inestables. La utilización según la
50 invención de los compuestos OH-funcionales (OHV) posibilita incluso la utilización de agente ignifugante en proporciones en masa de ventajosamente ≥ 30 pphp, preferiblemente ≥ 50 pphp, en particular ≥ 100 pphp, con respecto a 100 partes (pphp) de componente de polioliol, en este caso polioles como totalidad de todos los compuestos reactivos frente al isocianato. Tales cantidades conducen normalmente a formulaciones muy inestables, pero la utilización según la invención de los compuestos OH-funcionales (OHV) posibilita utilizar estas cantidades.

55 El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de espuma dura de poliuretano mediante la reacción de uno o varios componentes de polioliol con uno o varios componentes de isocianato, teniendo lugar la reacción en presencia de al menos un compuesto OH-funcional (OHV), que puede obtenerse mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo este compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural
60 de fórmula (1a) así como opcionalmente de fórmulas (1b) y/o (1c),



siendo

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

10 R¹ = H, CH₂OH,

R² = H o un resto de fórmula -(CH₂-CH(R')O)_y-H

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

15 k = de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 12, de manera especialmente preferible de 4 a 11

m = de 0 a 13, preferiblemente de 0 a 9

20 l = de 0 a 2

encontrándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferiblemente entre 5 y 12 y siendo k > m.

25 Las espumas que deben producirse según la invención presentan densidades de desde preferiblemente 5 kg/m³ hasta 900 kg/m³, preferiblemente de 8 a 800, de manera especialmente preferible de 10 a 600 kg/m³, en particular de 30 a 150 kg/m³. En particular pueden obtenerse espumas de células cerradas, ascendiendo la proporción de células cerradas ventajosamente a > 80%, preferiblemente > 90%.

30 El procedimiento según la invención para la producción de espumas de PU puede realizarse según los métodos conocidos, por ejemplo, en el procedimiento de mezclado manual o preferiblemente con ayuda de máquinas de espumación. Si el procedimiento se realiza por medio de máquinas de espumación, pueden usarse máquinas de alta presión o de baja presión. El procedimiento según la invención puede realizarse tanto de manera discontinua como de manera continua.

35 Una formulación de espuma dura de poliuretano o de poliisocianurato en el sentido de esta invención da como resultado un peso volumétrico de desde 5 hasta 900 kg/m³ y tiene la composición mencionada en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de una formulación de espuma dura de poliuretano o de poliisocianurato preferida

Componente	Proporción en peso
Compuesto OH-funcional (OHV) según la invención	de 0,1 a 100
Poliol	de 0 a 99,9
Catalizador de amina	de 0 a 5
Catalizador metálico	de 0 a 10
Polietersiloxano	de 0 a 5
Agua	de 0,01 a 20
Agente expansivo	de 0 a 40
Aditivos adicionales (agentes ignifugantes, etc.)	de 0 a 300
Índice de isocianato: de 10 a 1000	

40 Para formas de realización y configuraciones preferidas adicionales del procedimiento según la invención se remite además a las realizaciones expuestas ya previamente en relación con la composición mencionada.

Un objeto adicional de la invención es una espuma dura de PU, que puede obtenerse mediante dicho procedimiento.

Según una forma de realización preferida de la invención, la espuma de poliuretano presenta un peso volumétrico de desde 5 hasta 900 kg/m³, preferiblemente de 8 a 800, de manera especialmente preferible de 10 a 600 kg/m³, en particular de 30 a 150 kg/m³ y la proporción de células cerradas asciende ventajosamente a > 80%, preferiblemente > 90%.

Según una forma de realización preferida de la invención, la espuma de poliuretano presenta del 0,1 al 60% en masa, preferiblemente del 0,5 al 40% en masa y de manera especialmente preferible desde el 1 hasta el 30% en masa de compuestos OH-funcionales (OHV).

Las espumas de poliuretano según la invención se caracterizan ventajosamente porque presentan al menos un compuesto OH-funcional (OHV) según la invención, el al menos un elemento estructural de fórmula (1a), tal como se definió anteriormente, y pueden obtenerse preferiblemente mediante el procedimiento según la invención.

Las espumas de PU según la invención (plásticos celulares de poliuretano o de poliisocianurato) pueden usarse como o para la producción de materiales aislantes, preferiblemente placas de aislamiento, frigoríficos, espumas aislantes, asientos de vehículos, en particular asientos de coches, techos interiores, colchones, espumas de filtro, espumas de embalaje o espumas atomizadas.

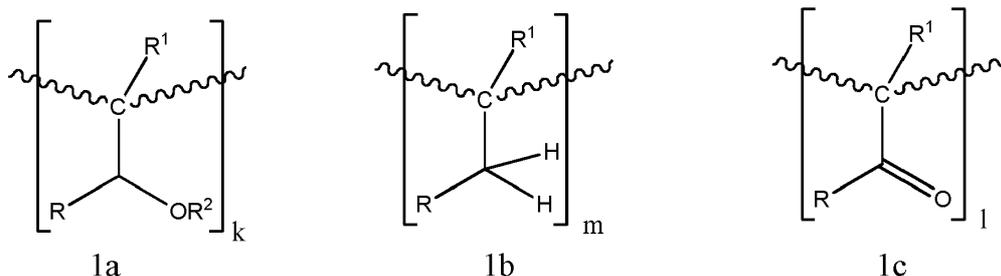
En particular en la industria de los almacenes frigoríficos, de los aparatos refrigerantes y de los electrodomésticos; por ejemplo, para la producción de placas de aislamiento para techos y paredes, como material aislante en contenedores y almacenes para mercancía ultracongelada así como para aparatos de enfriamiento y congelación, pueden utilizarse ventajosamente las espumas de PU según la invención.

Campos de aplicación preferidos adicionales se encuentran en la construcción de vehículos, en particular para la producción de techos de vehículo, piezas de carrocería, revestimientos internos, vehículos de refrigeración, contenedores grandes, palés de transporte, laminados de embalaje, en la industria del mueble, por ejemplo, para partes de muebles, puertas, revestimientos, en aplicaciones electrónicas.

Los equipos de enfriamiento según la invención presentan como material aislante una espuma de PU según la invención (plástico celular de poliuretano o de poliisocianurato).

Un objeto adicional de la invención radica en el uso de la espuma de PU como material de aislamiento en la técnica de refrigeración, en muebles refrigeradores, en el sector de la construcción, automovilístico, de la construcción naval y/o electrónico, como placas de aislamiento, como espuma atomizada, como espuma de un solo componente.

Un objeto adicional de la invención radica en el uso de compuestos OH-funcionales (OHV), que pueden obtenerse mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo el compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de fórmula (1a) así como opcionalmente de fórmulas (1b) y/o (1c),



siendo

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

R¹ = H, CH₂OH,

R² = H o un resto de fórmula -(CH₂-CH(R')O)-_y-H

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

k = de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 12, de manera especialmente preferible de 4 a 11

m = de 0 a 13, preferiblemente de 0 a 9

l = de 0 a 2

5 encontrándose la suma de $k+l+m$ entre 5 y 15, preferiblemente entre 5 y 12 y siendo $k > m$,

en la producción de espumas duras de PU,

10 en particular para reducir el encogimiento y/o como componente de estabilización de espuma en la producción de espumas de PU.

El uso según la invención para mejorar la dificultad de combustión de la espuma de PU, en particular mejorar la dificultad de inflamación y/o reducir la altura de llama, corresponde a una forma de realización preferida adicional de la invención.

15 Además, la utilización según la invención de los compuestos OH-funcionales (OHV) posibilita la utilización de cantidades muy altas de agente ignifugante, lo que con polioles convencionales conduce a formulaciones muy inestables.

20 Los objetos según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba estar limitada a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos pretenden comprender no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes, que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que puedan obtenerse mediante la extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces se pretende que su contenido, en particular con respecto a la situación en cuyo contexto se citó el documento, pertenezca completamente al contenido de divulgación de la presente invención. En el caso de datos porcentuales se trata, si no se indica lo contrario, de datos en porcentaje en peso. Si a continuación se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de medias ponderadas. Si a continuación se indican parámetros que se determinaron mediante medición, entonces las mediciones se realizaron, si no se indica lo contrario, a una temperatura de 25°C y una presión de 101.325 Pa.

En los ejemplos expuestos a continuación se describe la presente invención a modo de ejemplo, sin que la invención, cuyo alcance de aplicación resulta de toda la descripción y las reivindicaciones, deba estar limitada a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

35 Ejemplos

Materiales usados

40 Los compuestos OH-funcionales (OHV) que deben utilizarse según la invención se produjeron según los procedimientos descritos en el documento DE 102007018812. OHV-1 corresponde a la "resina de cetona-aldehído hidrogenada con carbonilo n.º II" descrita en el documento DE 102007018812.

45 Se colocan previamente 1200 g de acetofenona, 220 g de metanol, 0,3 g de cloruro de benciltributilamonio y 360 g de una disolución de formaldehído acuosa, al 30%, y se homogeneizan con agitación. Luego tuvo lugar con agitación la adición de 32 g de una disolución de sosa cáustica acuosa, al 25%. A de 80 a 85°C tuvo lugar entonces con agitación la adición de 655 g de una disolución de formaldehído acuosa, al 30%, a lo largo de 90 min. El agitador se apagó tras 5 h de agitación a temperatura de reflujo y se separó la fase acuosa de la fase de resina. El producto bruto se lavó con agua acética, hasta que una muestra de masa fundida de la resina tiene un aspecto claro. Entonces se secó la resina mediante destilación. Se obtuvieron 1270 g de una resina ligeramente amarillenta. La resina era clara y frágil y tenía un punto de fusión de 72°C. El índice colorimétrico según Gardner ascendía a 0,8 (al 50% en acetato de etilo). El contenido de formaldehído se encontraba a 35 ppm. Este producto se denomina resina de base.

55 Se disolvieron 300 g de la resina de base en 700 g de tetrahidrofurano (contenido de agua de aproximadamente el 7%). Luego tuvo lugar la hidrogenación a 260 bar y 120°C en un autoclave (empresa Parr) con cesta de catalizador, que estaba llena de 100 ml de un catalizador de Ru habitual en el comercio (el 3% de Ru sobre óxido de aluminio). Tras 20 h se evacuó del reactor la mezcla de reacción a través de un filtro.

60 La mezcla de reacción se liberó a vacío del disolvente. Se obtuvo como resultado el compuesto OH-funcional que debe utilizarse según la invención OHV-1.

OHV-2 a OHV-5 se produjeron igualmente de manera correspondiente al documento DE102007018812 mediante oxalquilación. Se añadieron por función OH las siguientes cantidades de óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO) a OHV-1:

65

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

Los compuestos que deben utilizarse 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 tensioactivos de Si se utilizaron los siguientes materiales.

- 5 Siloxano 1: Polietersiloxano, tal como se describe en el documento EP 1544235 A1 en el ejemplo 14.
Siloxano 2: Polietersiloxano, tal como se describe en el documento US 2015/0057384 en el ejemplo 2.

- 10 PS 3152: Poliesterpoliol de la empresa Stepan
PS 2352: Poliesterpoliol de la empresa Stepan
PS 2412: Poliesterpoliol de la empresa Stepan
R 471: Daltolac R 471, polieterpoliol de la empresa Huntsman
R 251: Daltolac R 251, polieterpoliol de la empresa Huntsman
Voranol RN 490: Polieterpoliol de la empresa Dow
15 Terate 203: Poliesterpoliol de la empresa Invista
TCPP: Fosfato de tris(2-cloroisopropilo) de la empresa Fyrol
Kosmos 75 de la empresa Evonik Industries AG, catalizador a base octoato de potasio
Kosmos 19 de la empresa Evonik Industries AG, dilaurato de dibutilestano
PMDETA: TEGOAMIN PMDETA de la empresa Evonik Industries AG, catalizador de amina
20 DMCHA: TEGOAMIN DMCHA de la empresa Evonik Industries AG, catalizador de amina
MDI (44V20): Desmodur 44V20L de la empresa Bayer Materialscience, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI) con isómeros y homólogos funcionales superiores
Stepanpol PS-3152: Ftalato de dietilenglicol-poliesterpoliol, Stepan Company

25 **Determinación de la densidad de espuma**

Para la determinación de la densidad de espuma se cortaron de las espumas probetas con las dimensiones (10x10x10 cm). Estas se pesaron para determinar las masas. La determinación del volumen tuvo lugar mediante la medición del desplazamiento de agua, al sumergir las muestras en un vaso de precipitados con agua y medir a este respecto el aumento de peso.

30 De esta manera se determinaron los volúmenes de las probetas. Mediante la medición repetida de las probetas tras tiempos de endurecimiento de diferente duración se determinó por consiguiente el encogimiento.

35 **Ejemplos: Producción de PU espumas**

En el caso del uso de compuestos que debe utilizarse según la invención de fórmula (OHV), que o bien se encontraban como sólido o bien presentaban una viscosidad muy alta, estos se disolvieron en el agente ignífugante y se utilizaron en esta forma.

- 40 La realización de las espumaciones tuvo lugar en el procedimiento de mezclado manual. Para ello se pesaron los compuestos según la invención, polioles, agentes ignífugantes, catalizadores, agua, estabilizador convencional o según la invención y agentes expansivos en un vaso y se mezclaron con un agitador de placa (6 cm de diámetro) durante 30 s a 1000 rpm. Mediante un nuevo pesaje se determinó la cantidad de agente expansivo evaporada durante la operación de mezclado y se complementó de nuevo. A continuación se añadió el isocianato (MDI), se agitó la mezcla de reacción con el agitador descrito durante 5 s a 3000 rpm. En el caso de la espumación de vertido *in situ* se espumó en el propio vaso, en caso contrario se pasó la mezcla a cajones revestidos con papel con una superficie de base de 27 x 14 cm.

- 50 En el caso de aplicaciones de fluidez tal como, por ejemplo, sistemas de frigorífico, se introdujo la mezcla inmediatamente en un molde de aluminio termostatzado a 45°C con las dimensiones de 145 cm x 14,5 cm x 3,5 cm. La cantidad de utilización de formulación de espuma estaba dimensionada a este respecto de tal manera que se

ES 2 793 850 T3

encontraba un 15% por encima de la cantidad necesaria para el llenado mínimo del molde. Según el método de estudio se cortaron las probetas ya tras 2 horas de los bloques de espuma o no se tomaron las muestras hasta después de un día.

5 En el caso de las espumas de vaso se evaluó visualmente el comportamiento de ascenso, es decir la forma externa, la superficie de la espuma, así como mediante una superficie de corte en la parte superior de la espuma el grado de alteraciones internas y la estructura de poros, mediante una escala de 1 a 10, representando 10 una espuma inalterada y 1 una espuma alterada de manera extremadamente intensa.

10 Las resistencias a la compresión de los plásticos celulares se midieron en probetas en forma de dado con 5 cm de longitud de canto según la norma DIN 53421 hasta una compresión del 10% (se indica la tensión de presión que aparece como máximo en este intervalo de medición).

En las tablas 2, 3 y 4 se resumen resultados con espumas de ascenso libre (cajones).

15 A este respecto, los ejemplos dotados de "comp." son los no ejemplos comparativos no inventivos.

En este caso se resumen: las formulaciones usadas para la producción de las espumas, los pesos de las probetas (con una dimensión de 10x10x10 cm) así como los volúmenes de las probetas y con ello el encogimiento tras diferentes periodos de tiempo.

20

Tabla 2

Formulación	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
TCP		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
<i>Peso de probeta en g</i>		<i>31,5</i>	<i>31,5</i>	<i>31,3</i>	<i>30,7</i>	<i>29,3</i>	<i>29,7</i>
<i>Volumen en ml tras 2 h</i>		<i>981,1</i>	<i>981,2</i>	<i>980,0</i>	<i>978,9</i>	<i>972,7</i>	<i>975,4</i>
<i>Densidad en kg/m³</i>		<i>32,1</i>	<i>32,1</i>	<i>31,9</i>	<i>31,4</i>	<i>30,1</i>	<i>30,4</i>
<i>Volumen en ml tras 24 h</i>		<i>957,4</i>	<i>966,4</i>	<i>941,6</i>	<i>957,7</i>	<i>931,2</i>	<i>947,7</i>
<i>24 h de encogimiento / %</i>		<i>2,42</i>	<i>1,51</i>	<i>3,92</i>	<i>2,17</i>	<i>4,27</i>	<i>2,84</i>
<i>Volumen en ml tras 6 d</i>		<i>929,3</i>	<i>947,5</i>	<i>903,8</i>	<i>938,3</i>	<i>880,3</i>	<i>913,5</i>
<i>6 d de encogimiento / %</i>		<i>5,28</i>	<i>3,43</i>	<i>7,78</i>	<i>4,15</i>	<i>9,50</i>	<i>6,35</i>

25 En los tres ejemplos, las espumas que se produjeron con compuestos OH-funcionales que deben utilizarse según la invención presentan un encogimiento menor que los ejemplos comparativos. Este era el caso tanto tras 24 horas como tras 6 días.

Tabla 3 - Sistemas que se hacen funcionar meramente con agua

Formulación	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

Formulación	Ejemplo	4 comp.	4
TCPP		20	20
Agua		5	5
MDI (44V20)		190	190
<i>Peso de probeta en g</i>		<i>32,0</i>	<i>31,5</i>
<i>Volumen en ml tras 2 h</i>		<i>971</i>	<i>963</i>
<i>Densidad en kg/m³</i>		<i>32,9</i>	<i>33,1</i>
<i>Volumen en ml tras 24 h</i>		<i>954</i>	<i>949</i>
<i>24 h de encogimiento / %</i>		<i>1,8</i>	<i>1,5</i>
<i>Volumen en ml tras 6 d</i>		<i>940</i>	<i>937</i>
<i>6 d de encogimiento / %</i>		<i>3,3</i>	<i>2,7</i>

En el ejemplo 4 se estudió una formulación que se hace funcionar meramente con agua. A este respecto, la espuma que se produjo con compuestos OH-funcionales que deben utilizarse según la invención presenta un encogimiento menor que el ejemplo comparativo. Este era el caso tanto tras 24 horas como tras 6 días.

5

En la tabla 4 se resumen resultados con los compuestos alcoxlados OHV-2 a OHV-5.

Tabla 4

Formulación	Ejemplo	5 comp.	5a	5b	5c	5d
PS 2352		100	95	95	95	95
OHV-2		-	5			
OHV-3				5		
OHV-4					5	
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 en g</i>		<i>30,4</i>	<i>29,2</i>	<i>29,4</i>	<i>30,4</i>	<i>29,6</i>
<i>Volumen en ml tras 2 h</i>		<i>970,3</i>	<i>969,0</i>	<i>973,7</i>	<i>963,9</i>	<i>972,3</i>
<i>Densidad en kg/m³</i>		<i>31,4</i>	<i>30,1</i>	<i>30,2</i>	<i>31,5</i>	<i>30,4</i>
<i>Volumen en ml tras 24 h</i>		<i>935,4</i>	<i>943,5</i>	<i>952,26</i>	<i>942,4</i>	<i>962,8</i>
<i>24 h de encogimiento / %</i>		<i>3,6</i>	<i>2,6</i>	<i>2,2</i>	<i>2,2</i>	<i>1,0</i>

- 10 También en el caso de los compuestos alcoxlados puede reconocerse ya tras 24 horas que las formulaciones de espuma según la invención presentan una tendencia reducida al encogimiento.

Ejemplos para mejorar la resistencia a la compresión

- 15 Para las espumaciones resumidas en la tabla 5 se calentaron las materias primas hasta 40°C, para que las viscosidades no se volvieran demasiado altas y pudiera garantizarse un buen mezclado de los componentes. En este caso se determinaron en la evaluación las resistencias a la compresión.

Tabla 5

Formulación	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
Densidad en kg/m ³		44,7	43,6	45,5	46,9	48,9	49,8
Resistencia a la compresión en kPa							
- vertical		266	214	263	213	402	230
- horizontal		176	140	205	145	189	153

5 Los ejemplos 6 a 8 muestran que en el caso de usar los compuestos que deben utilizarse según la invención en comparación con polioles que pueden obtenerse comercialmente con índices de OH comparables pudieron conseguirse resistencias a la compresión mayores en las espumas sin que tuvieran que aumentarse las densidades. Los valores medidos de los ejemplos según la invención eran de manera continua, tanto en la dirección de ascenso (vertical) como transversalmente a la dirección de ascenso (horizontal), mayores que en los ejemplos no según la invención. A este respecto es especialmente interesante que la dureza de espuma aumentada pudo alcanzarse sin un aumento del índice o de la cantidad de isocianato.

Ejemplos con respecto al comportamiento de combustión (prueba B2)

15 Para las espumaciones resumidas en la tabla 6 se calentaron las materias primas hasta 40°C, para que las viscosidades no se volvieran demasiado altas y pudiera garantizarse un buen mezclado de los componentes. En este caso se determinaron en la evaluación las propiedades de combustión para la clasificación B2 (norma DIN 4102) por medio de la altura de llama.

Tabla 6

Formulación	Ejemplo	9	10	11
Daltolac 471		10		
PEG 400				60
OHV-1		27	30	40
T CPP		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

20 Los ejemplos 9 a 11 muestran que los compuestos que deben utilizarse según la invención son adecuados para producir espumas con muy buenas propiedades de combustión. Así, en los ejemplos 9 y 10 puede trabajarse con cantidades muy altas de agente ignifugante, lo que con polioles convencionales conduce a formulaciones muy

inestables. En el ejemplo 11 pudo prescindirse completamente de agente ignifugante y a pesar de ello conseguirse una altura de llama de menos de 150 mm.

Ejemplos en aplicaciones de fluidez para mejorar la resistencia a la compresión

5 Las espumaciones resumidas en la tabla 7 se realizaron en el molde de aluminio descrito anteriormente - la denominada lanza de Bosch -, para simular la situación con tensión de fluidez en una producción de frigoríficos. Las evaluaciones y mediciones tuvieron lugar tras 24 horas.

10 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 λ en $mW/m \cdot K$	23,6	23,5	23,7
Resistencia a la compresión en kPa			
- vertical	184	195	220

En este caso también se muestra que con los compuestos que deben utilizarse según la invención pueden mejorarse las resistencias a la compresión, es decir las propiedades mecánicas de las espumas, sin que tengan que asumirse pérdidas de calidad en los valores lambda.

15 **Ejemplo con compuestos que deben utilizarse según la invención como estabilizador de espuma**

Se usó el sistema de espuma dura de PUR mencionado en la tabla 8 para las aplicaciones de vertido *in situ*.

20 Tabla 8 Formulación de vertido *in situ*

Componente	Proporción en peso
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.

Tabla 9: Resultados para el vertido *in situ*

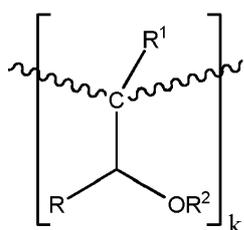
Ej.	Estabilizador	Defectos en el interior (1-10)	Estructura de poros (1-10)	Comportamiento de ascenso	Superficie
13a	OHV-2	6	5	5	5
13b	OHV-3	6	6	5	5
13 comp.	Siloxano 1	8	7	6	7

Los ejemplos 13a y 13b muestran que los compuestos que deben utilizarse según la invención pueden usarse como componente estabilizante en la producción de espumas de PU. Se obtienen espumas comparativamente buenas como con estabilizadores que contienen Si en el ejemplo 13 comp.

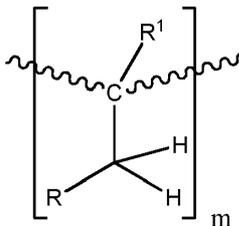
5

REIVINDICACIONES

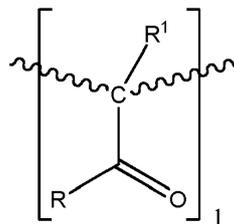
- 1.- Procedimiento para la producción de espuma dura de poliuretano, mediante la reacción de uno o varios componentes de polioli con uno o varios componentes de isocianato, caracterizado porque la reacción tiene lugar en presencia de al menos un compuesto OH-funcional (OHV), que puede obtenerse mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo este compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de fórmula (1a) así como opcionalmente de fórmulas (1b) y/o (1c),



1a



1b



1c

10

siendo

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

15

R¹ = H, CH₂OH,

R² = H o un resto de fórmula -(CH₂-CH(R')O)_y-H

20

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

k = de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 12, de manera especialmente preferible de 4 a 11

25

m = de 0 a 13, preferiblemente de 0 a 9

l = de 0 a 2

encontrándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferiblemente entre 5 y 12 y siendo k > m.

30

2.- Espuma de poliuretano, que puede obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

3.- Espuma de poliuretano según la reivindicación 2, caracterizada porque el peso volumétrico asciende a desde 5 hasta 150 kg/m³ y la proporción de células cerradas asciende a > 80%, preferiblemente > 90%.

35

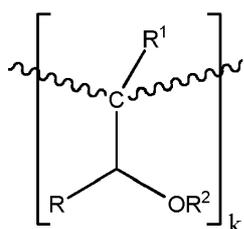
4.- Espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizada porque presenta del 0,1 al 60% en masa, preferiblemente del 0,5 al 40% en masa y de manera especialmente preferible desde el 1 hasta el 30% en masa de compuestos OH-funcionales (OHV).

40

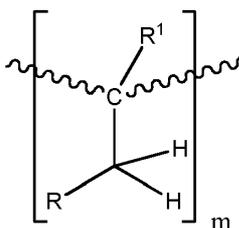
5.- Uso de la espuma de poliuretano según una de las reivindicaciones 2 a 4 como material de aislamiento en la técnica de refrigeración, en muebles refrigeradores, en el sector de la construcción, automovilístico, de la construcción naval y/o electrónico, como placas de aislamiento, como espuma atomizada, como espuma de un solo componente.

45

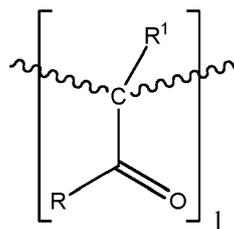
6.- Uso de compuestos OH-funcionales (OHV), que pueden obtenerse mediante la hidrogenación parcial o completa de resinas de cetona-aldehído, conteniendo el compuesto OH-funcional al menos un elemento estructural de fórmula (1a) así como opcionalmente de fórmulas (1b) y/o (1c),



1a



1b



1c

siendo

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

5

R¹ = H, CH₂OH,

R² = H o un resto de fórmula -(CH₂-CH(R')O)-_y-H

10

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

k = de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 12, de manera especialmente preferible de 4 a 11

m = de 0 a 13, preferiblemente de 0 a 9

15

l = de 0 a 2

encontrándose la suma de k+l+m entre 5 y 15, preferiblemente entre 5 y 12 y siendo k > m,

20

en la producción de espumas duras de PU.

7.- Uso según la reivindicación 6 para reducir el encogimiento, determinándose el encogimiento tal como se indica en la descripción.

25

8.- Uso según la reivindicación 7 como componente de estabilización de espuma en la producción de espumas duras de PU.

9.- Uso según la reivindicación 8 para mejorar la dificultad de combustión de la espuma dura de PU, en particular la dificultad de inflamación y/o reducir la altura de llama, determinándose en la evaluación las propiedades de combustión para la clasificación B2 (norma DIN 4102) por medio de la altura de llama.

30