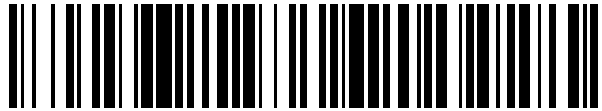


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 335 322**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/63** (2006.01)

**C08G 18/81** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2007 E 07803299 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.11.2013 EP 2066717**

54

Título: **Procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano**

30

Prioridad:

**15.09.2006 EP 06120725**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente modificada:  
**06.03.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**EMGE, ANDREAS;  
FREIDANK, DANIEL y  
SEIFERT, HOLGER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 335 322 T5

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano a través de la conversión de poliisocianatos con compuestos que presentan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato.

Las espumas rígidas de poliuretano ya se conocen hace tiempo y están descritas ampliamente en la literatura. Su obtención se efectúa usualmente a través de la conversión de poliisocianatos con compuestos que presentan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato, especialmente, alcoholes polifuncionales, donde dicha obtención se conoce desde hace tiempo y se encuentra descrita ampliamente en la literatura. Las espumas rígidas de poliuretano se utilizan, preferentemente, para el aislamiento en equipos de frío o para elementos constructivos.

Es un objetivo constante mejorar las características de las espumas rígidas de poliuretano. Especialmente, se debe reducir la conductividad térmica y el tiempo de desmoldeo y garantizar constantemente la posibilidad de trabajar los componentes para espumas rígidas de poliuretano, especialmente, la compatibilidad con los agentes de expansión.

Se ha comprobado que, utilizando alcoholes de poliéter, obtenidos por polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados, especialmente, estireno y acrilnitrilo, se puede mejorar el desmoldeo de las espumas rígidas de poliuretano. En la técnica, los polioles de este tipo también se denominan frecuentemente polioles Graft.

Por ejemplo, en la solicitud WO 2004/035650 se describe un procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano utilizando polioles Graft. Los polioles Graft descritos allí se obtienen utilizando alcoholes de poliéter bi a octofuncionales y estireno y acrilnitrilo, preferentemente, en una relación de peso de 2:1 y se utilizan mezclados con otros polioles, por ejemplo, en base a azúcar y aminas aromáticas, como tolulendiamina, para la obtención de espumas rígidas de poliuretano. Las espumas rígidas descritas se caracterizan por un buen endurecimiento, un buen desmoldeo y una buena viscoelasticidad. La desventaja, sin embargo, reside en la miscibilidad insuficiente de los polioles Graft con polioles y los agente de expansión, así como en la estabilidad reducida de almacenamiento de los componentes polioliol, especialmente, en el caso de utilizar hidrocarburos.

En la solicitud WO 2005/097863 se describe un procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano utilizando polioles Graft, obtenidos utilizando alcoholes de poliéter con una proporción elevada de óxido de etileno en la cadena. De esta manera se desea mejorar la compatibilidad con los polioles de la formulación.

En la solicitud EP 1 108 514 se describe un procedimiento para la obtención de paneles de espuma rígida en el cual se utiliza un polioliol Graft. Dicho polioliol se obtiene utilizando una mezcla de polímeros que presenta un alcohol de poliéter con una proporción de óxido de etileno de, al menos 40 % en peso. Estas espumas deberían presentar un encogimiento reducido.

La solicitud JP 2000 169541 describe espumas rígidas de poliuretano con una resistencia mecánica mejorada y un encogimiento reducido. Para su obtención se utilizó un polioliol Graft obtenido utilizando exclusivamente acrilnitrilo como monómero.

También en la solicitud WO JP 11060651 se describe un procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano utilizando polioles Graft, para cuya obtención se utiliza un alcohol de poliéter con una proporción de óxido de etileno de, al menos, 40 % en peso.

Pero la utilización de cantidades tan elevadas de óxido de etileno en los polioles Graft también tiene desventajas. Por ejemplo, la solubilidad de los hidrocarburos utilizados usualmente como agentes de expansión desmejora en tales polioles. Además, dichos polioles presentan una reactividad propia elevada. Esto reduce las posibilidades de controlar la formación de poliuretano mediante catalizadores.

En la solicitud EP 1 108 514 se describen formulaciones de polioles que, con una proporción de óxido de etileno inferior a 20 % en peso, no producen componentes polioliol de fase estable con polioles Graft.

Es objeto de la presente invención desarrollar un procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano con un tiempo de desmoldeo breve, con buenas características mecánicas y una conductividad térmica reducida y que puedan obtenerse sin problemas, asimismo, que presenten, especialmente, una buena estabilidad de fase del componente polioliol, inclusive de los agentes de expansión.

El objeto se alcanzó utilizando un componente polioliol que contiene un polioliol Graft, con una funcionalidad de 2 a 4, un índice hidroxilo en el rango de entre 100 y 250 mg KOH/g, donde su cadena poliéter está formada por óxido de

propileno y hasta un 20 % en peso, con relación al alcohol de poliéter b1i), de óxido de etileno, y como monómeros olefínicamente insaturados se utilizan acrilnitrilo y estireno en una relación en peso de acrilnitrilo : estireno de > 1 : 1 a 4 : 1, y la conversión se lleva a cabo en presencia de, al menos, un compuesto mezclable en presencia de, al menos, un alcohol de poliéter b1i) con, al menos, un doble enlace olefínico.

5 El objeto de la presente invención es, consecuentemente, un procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano por conversión de

a) poliisocianatos con

b) compuestos que presentan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato en presencia de

c) agentes de expansión

10 caracterizado porque como compuestos se utilizan, junto con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato b), al menos, un poliol Graft b1) que puede obtenerse a través de la polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en un alcohol de poliéter b1i), asimismo, el alcohol de poliéter b1i) presenta una funcionalidad de 2 a 4 y un índice hidroxilo en el rango de entre 100 y 250 mg KOH/g, su cadena poliéter está formada por óxido de propileno y hasta un 20 % en peso, con relación al alcohol de poliéter b1i), de óxido de etileno, y como monómeros olefínicamente insaturados se utilizan acrilnitrilo y estireno en una relación de acrilnitrilo : estireno de > 1 : 1 a 4 : 1, y la conversión se lleva a cabo en presencia de, al menos, un compuesto mezclable en presencia de, al menos, un alcohol de poliéter b1i) con, al menos, un doble enlace olefínico.

Son, además, objeto de la presente invención, las espumas rígidas de poliuretano obtenidas según dicho procedimiento.

20 Los polioles Graft b1) se obtienen, como ya se ha descrito, por polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en alcoholes de poliéter b1i), en adelante, también denominados polioles Carrier, en presencia de, al menos, uno de los compuestos miscibles en el alcohol de poliéter con, al menos, un doble enlace olefínico, en adelante, también denominados macrómeros.

Los polioles Graft presentan, preferentemente, un índice hidroxilo en el rango de 40-150 mgKOH/g.

25 Como polioles Carrier b1i) se utilizan, preferentemente, aquellos con una funcionalidad de 2 a 4, especialmente, de 3 a 4. Usualmente se obtienen por fijación por adición de óxidos de alquileo, especialmente, de óxido de propileno o mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno con, como máximo, 20 % en peso, con relación al peso del alcohol de poliéter b1i), óxido de etileno en sustancias de partida funcionales de H. Las sustancias de partida son, en general, alcoholes o aminas con funcionalidad correspondiente. Las sustancias de partida utilizadas preferentemente son etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, etilendiamina y toluidendiamina (TDA). Los polioles Carrier se obtienen según los procedimientos usuales y conocidos para la obtención de alcoholes de poliéter, descritos en mayor detalle más adelante.

Los polioles Carrier se utilizan preferentemente de forma individual, pero también es posible utilizarlos libremente en forma de mezclas.

35 La polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en alcoholes de poliéter b1i) se lleva a cabo en presencia de, al menos, uno de los compuestos miscibles en el alcohol de poliéter b1i) con, al menos, un doble enlace olefínico b1i), también denominados macrómeros o estabilizadores. Los macrómeros son alcoholes de poliéter lineales o de cadena ramificada con pesos moleculares  $\geq 1000$  g/mol, que presentan, al menos, un grupo olefínicamente insaturado, terminal, reactivo. El grupo olefínicamente insaturado puede ser incorporado al poliol b1i) ya existente a través de una reacción con anhídridos de ácido carboxílico, como anhídrido de ácido maleico (MSA), ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato así como derivados del isocianato, como 3-isopropenil-1,1-dimetilbenzil-isocianatos (TMI), metilacrilatos de isocianato. Otro modo de obtención de un poliol a través de alcoholización de óxido de propileno y óxido de etileno utilizando moléculas de partida con grupos hidroxilo e insaturación olefínica. Ejemplos de dichos macrómeros se describen por ejemplo en las solicitudes US 4 390 645, US 5 364 906, EP 0 461 800 y US 6 013 731. Deben ser solubles en el poliol Carrier. Los macrómeros tienen, preferentemente, un peso molecular de 300 a 30000 g/mol.

Preferentemente, los polioles b1i) son alcoholes de poliéter obtenidos por fijación por adición de óxidos de alquileo en sustancias de partida de funcionalidad de H, especialmente, alcoholes polifuncionales, bi a octofuncionales. Ejemplos de ello son etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, sorbita y sacarosa. En un modo de ejecución especialmente preferido, se utiliza, como sustancia de partida, sorbita o sacarosa. Estos polioles se convierten a macrómeros, de modo especialmente preferido, con MSA o TMI.

5 Durante la polimerización radical se incorporan los macrómeros a la cadena de copolímeros. De este modo se forman copolímeros en bloque con un bloque poliéter y un bloque poli-acrilnitril-estireno, que actúa en la fase límite de la fase continua y la fase en dispersión como mediador de fases y evita la aglomeración de las partículas de polioles Graft. La proporción de macrómeros es, usualmente, de 1 a 15 % en peso, con relación al peso total de los monómeros utilizados para la obtención del poliol Graft.

10 Para la obtención del poliol Graft se utilizan, usualmente, moderadores, también denominados agentes de transferencia de cadena. La implementación y la función de estos moderadores se describe, por ejemplo, en las solicitudes US 4 689 354, EP 0 365 986, EP 0 510 533 y EP 0 640 633. Los moderadores, por la transferencia de cadena del radical creciente, reducen el peso molecular de los copolímeros que se están formando, por lo cual se reduce la reticulación entre moléculas de polímeros, lo cual influye en la viscosidad y la estabilidad de dispersión, así como en la filtrabilidad de los polioles Graft. La proporción de moderadores es, usualmente, de 0,5 a 25 % en peso, con relación al peso total de los monómeros utilizados para la obtención del poliol Graft. Los moderadores usualmente utilizados para la obtención de polioles Graft son alcoholes, como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, toluenos, mercaptanos, como etantiol, 1-heptantiol, 2-octanetiol, 1-dodecantiol, 15 tiofenol, 2-etilhexiltioglicolatos, metiltioglicolatos, ciclohexilmercaptano así como compuestos enoléter, morfina y  $\alpha$ -(benzoiloxi)estireno.

20 Para iniciar la polimerización radical se utilizan usualmente compuestos de peróxido o azocompuestos, como peróxidos de dibenzoil, peróxidos de lauroil, t-amilperoxi-2-etilhexanoatos, di-t-butil peróxidos, carbonatos de peróxido de diisopropil, t-butil peroxi-2-etilhexanoatos, t-butilperpivalatos, t-butilperneo-decanoatos, t-butilperbenzoatos, t-butil percrotonatos, t-butil perisobutiratos, t-butilperoxi-1-metilpropanoatos t-butilperoxi-2-etilpentanoatos, t-butilperoxioctanoatos y di-t-butilperftalatos, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valerionitrilos), 2,2'-azobisisobutironitrilos (AIBN), dimetil- 2,2'-azobisisobutiratos, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilos (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilos). La proporción de iniciadores es, usualmente, de 0,1 a 6 % en peso, con relación al peso total de los monómeros utilizados para la obtención del poliol Graft.

25 La polimerización radical para la obtención de polioles Graft es realizada usualmente a temperaturas de 70 a 150°C y una presión de hasta 20 bar, a causa de la velocidad de reacción de los monómeros, así como de la vida media de los iniciadores. Las condiciones de reacción preferidas para la obtención de polioles Graft son temperaturas de 80 a 140 °C, a una presión de presión atmosférica de hasta 15 bar.

30 Los polioles Graft b1) presentan, preferentemente, una proporción de sustancias polimerizadas, también denominada proporción de sustancias sólidas de, al menos, 35 % en peso, con relación al poliol Graft b1). Usualmente, no se debería superar una proporción de sustancias sólidas de 65 % en peso, dado que, de lo contrario, la viscosidad de los polioles se incrementa demasiado y esto puede provocar problemas en el procesamiento.

35 Los polioles Graft b1) presentan, preferentemente, un tamaño de partículas de los polímeros de 0,1 $\mu$ m a 8 $\mu$ m, preferentemente, de 0,2  $\mu$ m a 4 $\mu$ m con un máximo de tamaño de partículas de 0,2 a 3  $\mu$ m, preferentemente, de 0,2 a 2,0  $\mu$ m.

40 En otro modo de ejecución preferido de los polioles Graft b1), la distribución del tamaño de partículas es bimodal, es decir, la curva de distribución del tamaño de partículas presenta dos máximos. Dichos polioles Graft pueden obtenerse, por ejemplo, a través de la mezcla de polioles Graft con distribución monomodal del tamaño de partículas y diferente tamaño de partículas en una relación correspondiente, pero también utilizando como poliol portante en la preparación de reacción un poliol que ya contenga productos de polimerización de monómeros olefínicamente insaturados. El tamaño de partículas también se encuentra, en este modo de ejecución, en el rango descrito anteriormente.

45 Los polioles Graft b1) pueden ser obtenidos en un procedimiento continuo y en un procedimiento discontinuo La síntesis de polioles Graft según ambos procedimientos se conoce y es descrita en una serie de ejemplos. Por ejemplo, la síntesis de polioles Graft según el procedimiento semi-continuo se describe en las siguientes patentes: EP 439 755 y US 4 522 976. Una forma especial del procedimiento semi continuo es el procedimiento de sembrado semi-continuo, en el cual en la preparación de reacción se agrega adicionalmente un poliol Graft como siembra, por ejemplo, descrito en las solicitudes EP 510 533 y EP 698 628. La síntesis de polioles Graft según un procedimiento 50 continuo también se conoce, y se describe, entre otros, en las solicitudes WO 00/59971 y WO 99/31160.

En principio, el poliol Graft b1) puede ser utilizado como único compuesto con, al menos, dos átomos de hidrógeno b) reactivos ante grupos isocianato. Pero se prefiere incorporar este compuesto b1) a la mezcla con otros compuestos que presentan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato.

Para ello se podrían utilizar, preferentemente, los compuestos usuales y conocidos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato. Preferentemente, en combinación con los polioles Graft b1), se utilizan alcoholes de poliéter y/o alcoholes de poliéster.

5 Los alcoholes poliéster utilizados junto con los polioles Graft b1) en general se obtienen por condensación de alcoholes polifuncionales, preferentemente, dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente, 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebacínico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y, preferentemente, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos isómeros naftaleno-dicarboxílicos.

10 Los alcoholes de poliéter utilizados junto con los polioles Graft b1) generalmente tienen una funcionalidad de entre 2 y 8, especialmente, de 3 a 8.

Se utilizan, especialmente, los alcoholes de poliéter obtenidos acorde a procedimientos conocidos, por ejemplo, a través de polimerización aniónica de óxidos de alquileo en presencia de catalizadores, preferentemente, hidróxidos de metales alcalinos.

15 Como alquilenóxidos se utilizan generalmente óxido de etileno y/o óxido de propileno, preferentemente, óxido de 1,2-propileno puro.

Como moléculas de partida se utilizan, especialmente, compuestos con, al menos, 3, preferentemente, 4 a 8 grupos hidroxilo o con, al menos, dos grupos amino primarios en la molécula.

20 Como moléculas de partida con, al menos, 3, preferentemente, 4 a 8 grupo hidroxilo en la molécula se utilizan, preferentemente, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrito, compuestos de azúcar como, por ejemplo, glucosa, sorbita, manita y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, por ejemplo, productos oligómeros de condensación de fenol y formaldehído y productos de condensación de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas así como melamina.

25 Como moléculas de partida con, al menos, dos grupos amino primarios en la molécula se utilizan, preferentemente, di y/o poliaminas aromáticas, por ejemplo, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluilendiaminas y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano así como di y poliaminas alifáticas, como etilenodiamina.

Los polieteralcoholes presentan una funcionalidad de, preferentemente, 3 a 8, e índices de hidroxilo de, preferentemente, 100 mgKOH/g a 1200 mgKOH/g y, especialmente, 240 mgKOH/g a 570 mgKOH/g.

30 En un modo de ejecución preferido del procedimiento acorde a la invención, se utiliza como compuesto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato, una mezcla del poliol Graft b1), un alcohol de poliéter b2) iniciado con sacarosa y un alcohol de poliéter b3) iniciado con un alcohol trifuncional o una amina aromática.

35 El alcohol de poliéter b2) tiene, preferentemente, un índice hidroxilo en el rango de 375 a 525 mgKOH/g y una funcionalidad de 5 a 7,5. La sacarosa en general es convertida en una mezcla con agua y/u otros alcoholes líquidos a temperatura ambiente, bi o trifuncionales, como etilenglicol, propilenglicol y/o glicerina con los óxidos de alquileo, preferentemente, óxido de propileno y/o óxido de etileno. La conversión puede ser catalizada con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos o aminas.

40 El alcohol de poliéter b2) tiene, preferentemente, un índice hidroxilo en el rango de 100 a 250 mgKOH/g y una funcionalidad de 3 a 4. Como alcoholes trifuncionales se utilizan, preferentemente, glicerina o trimetilolpropano. Como amina aromática se utiliza, preferentemente, TDA, asimismo, se utilizan, preferentemente, los isómeros 2,3 y 3,4.

En este modo de ejecución de la invención, el componente b) está conformado por 10 a 25 % en peso del componente b1), 25 a 65 % en peso de un alcohol de poliéter iniciado con sacarosa b2), y 10 a -40 % en peso de un alcohol de poliéter b3) iniciado con una amina aromática o un alcohol trivalente.

45 Acerca de las demás sustancias de aplicación para el procedimiento acorde a la invención cabe mencionar individualmente lo siguiente:

Como poliisocianatos orgánicos a) pueden utilizarse, preferentemente, iosocianatos aromáticos polivalentes.

5 A modo de ejemplo mencionamos, individualmente: diisocianato de toluileno 2,4 y 2,6 (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,4'-diisocianato de difenilmetano, poliisocianatos de polifenil-polimetileno, mezclas de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenil-polimetileno (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno. Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos pueden ser utilizados individualmente o en forma de mezclas.

10 Frecuentemente, se utilizan los denominados isocianatos polivalentes modificados, es decir, productos que se obtienen por conversión química de diisocianatos y/o poliisocianatos orgánicos. Mencionaremos a modo de ejemplo diisocianatos y/o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados eventualmente pueden ser mezclados entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados como, por ejemplo, 2,4'-, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, MDI crudo, 2,4'- y/o 2,6-diisocianato de toluileno.

Además, también pueden utilizarse productos de conversión de isocianatos polivalentes con polioles polivalentes, así como sus mezclas con otros di y poliisocianatos.

15 El MDI crudo con una proporción de NCO de 29 a 33 % en peso y una viscosidad a 25 °C en el en el rango de 150 a 1000 mPas ha demostrado ser especialmente eficaz como poliisocianato orgánico.

Otros polioles que se pueden utilizar en lugar de los polioles b2) y b3) o en combinación con ellos ya fueron descritos anteriormente.

20 Entre los compuestos que presentan al menos dos átomos de hidrógeno b) que reaccionan ante el isocianato se encuentran además los prolongadores y reticuladores de cadena que eventualmente también son utilizados. Las espumas rígidas PUR pueden ser obtenidas utilizando asimismo prolongadores y/o reticuladores de cadena o sin utilizarlos. Para la modificación de las características mecánicas puede ser ventajosa la adición de agentes difuncionales prolongadores de cadena, agentes reticuladores trifuncionales y superiores o, eventualmente, también sus mezclas. Como agentes prolongadores de cadena y/o reticuladores de cadena se utilizan, preferentemente, alcanoamidas y, especialmente, dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferentemente, 60 a 300.

Los agentes prolongadores de cadena, los agentes reticuladores o sus mezclas se utilizan, convenientemente, en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferentemente, de 2 a 5 % en peso, con relación a los componentes polioli b) con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato.

30 La conversión se efectúa, usualmente, en presencia de agentes de expansión, catalizadores y otras sustancias auxiliares y/o adicionales usuales.

Como catalizadores se utilizan, especialmente, compuestos que aceleran fuertemente la reacción de grupos isocianato con los grupos reactivos ante grupos isocianato.

Tales catalizadores son aminas muy básicas, por ejemplo, aminas alifáticas secundarias o terciarias, imidazoles, amidinas y alcanoaminas, o compuestos metálicos, especialmente, compuestos orgánicos de estaño.

35 En el caso de que también se deban incorporar grupos isocianato en la espuma rígida de poliuretano, se requieren catalizadores especiales para ello. Como catalizadores de isocianurato usualmente se utilizan carboxilatos metálicos, en particular, acetato de potasio y sus soluciones.

Los catalizadores pueden utilizarse solos o como cualquier mezcla de los mismos, según se requiera.

40 Como agente de expansión se puede utilizar preferentemente agua, que reacciona con grupos isocianato, disociando el dióxido de carbono. En combinación con el agua, o en lugar de ella también se pueden utilizar los denominados agentes físicos de expansión. Se trata en este caso de compuestos que ante los componentes utilizados son inertes, generalmente líquidos a temperatura ambiente y que se evaporan en las condiciones de la reacción de uretano. Preferentemente, el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de los 50°C. Entre los agentes físicos de expansión también se hallan los compuestos gaseosos a temperatura ambiente y que bajo presión son introducidos o disueltos en los componentes utilizados, por ejemplo, dióxido de carbono, alcanos y fluoralcános de bajo punto de ebullición.

Los compuestos generalmente se eligen entre el grupo que contiene alcanos y/o cicloalcános con, al menos, 4 átomos de carbono, dialquíferos, ésteres, cetonas, acetalos, fluoralcános con 1 a 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena alquilo, especialmente, tetrametilsilano.

5 Como ejemplos mencionaremos el propano, n-butano, iso-butano y ciclobutano, n-pentano, iso-pentano y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiléter, metilbutiléter, metiléster de ácido fórmico, acetona, así como fluoralcános que pueden ser desintegrados en la tropósfera y por ello no son dañinos para la capa de ozono, como trifluorometano, difluorometano, 1,1,1,3,3-pentafluorbutano, 1,1,1,3,3-pentafluorpropano, 1,1,1,2-tetrafluoretano, difluoretano y heptafluorpropano así como perfluoralcános, como: C3F8, C4F10, C5F12, C6F14 y C7F17. Los agentes físicos de expansión mencionados pueden ser utilizados entre sí o en combinaciones libres.

10 Se considera preferente que el agente de expansión contenga al menos un hidrocarburo alifático que, preferentemente contiene al menos 4 átomos de carbono. Éste es utilizado en un modo de ejecución preferido del procedimiento acorde a la invención, una combinación de agua y un hidrocarburo alifático, como agente de expansión. Los hidrocarburos preferidos son n-pentano, isopentano y ciclopentano.

El procedimiento acorde a la invención puede, en caso de ser necesario, efectuarse en presencia de agentes ignífugos y otras sustancias auxiliares y/o adicionales usuales.

15 Como agentes ignífugos pueden utilizarse ésteres orgánicos de ácido fosfórico y/o de ácido fosfónico. Preferentemente se utilizan compuestos no reactivos antes grupos isocianato. También ésteres de ácido fosfórico que contienen cloro son compuestos preferidos.

Representantes típicos de este grupo de agentes ignífugos son el trietilfosfato, difenilcresilfosfato, tris-(cloropropil)-fosfato así como el dietilfanofosfonato.

20 Además, también pueden utilizarse agentes ignífugos que contengan bromo. Como agentes ignífugos que contienen bromo se utilizan, preferentemente, compuestos que presentan grupos reactivos ante grupos isocianato. Los compuestos de este tipo son ésteres del ácido tetrabromoftálico con dioles alifáticos y productos de alcoxilación del dibromobutenodiol. También pueden ser utilizados los compuestos derivados de la serie de los compuestos de neopentilo bromados, que contienen grupos OH.

25 Como sustancia auxiliar y/o sustancia adicional pueden utilizarse las sustancias conocidas para este fin, por ejemplo, sustancias de acción superficial, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, materiales de relleno, pigmentos, colorantes, agentes ignífugos, agentes de protección ante hidrólisis, antiestáticos, agentes de acción fungistática y bacteriostática.

30 Indicaciones más detalladas acerca de las materias primas, de los agentes de expansión y de los catalizadores utilizados para la realización del procedimiento acorde a la invención, así como de las sustancias auxiliares y/o sustancias adicionales se pueden encontrar, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos), tomo 7, "Polyurethane" (poliuretanos), Editorial Carl-Hanser, Munich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

35 Para la obtención de espumas rígidas de poliuretano se convierten los poliisocianatos a) y los componentes polioliol b) que presentan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato, en tales cantidades que el índice de isocianato se encuentra en un rango de entre 80 y 220, preferentemente, entre 100 y 115. Las espumas rígidas de poliuretano pueden elaborarse de manera discontinua o continua mediante dispositivos mezcladores conocidos.

En el caso de la obtención de espumas de poliisocianurato también puede trabajarse con un índice mayor, preferentemente, de hasta 350.

40 Usualmente, las espumas rígidas PUR acordes a la invención se obtienen según un procedimiento de dos componentes. En este procedimiento se mezclan los compuestos que presentan al menos dos átomos de hidrógeno b), reactivos ante grupos isocianato, con los agentes ignífugos, los catalizadores c), los agentes de expansión d) así como con las demás sustancias auxiliares y/o adicionales, hasta obtener un denominado componente polioliol y éste es convertido con los poliisocianatos o mezclas de los poliisocianatos y, eventualmente, agentes de expansión, también denominados componentes isocianato.

45 Los componentes de partida usualmente se mezclan a una temperatura de 15 a 35°C, preferentemente, de 20 a 30 °C. La mezcla de reacción puede ser vertida en herramientas de apoyo cerradas, con máquinas de dosificación de alta presión o de baja presión. Acorde a esta tecnología se elaboran, por ejemplo, los elementos sándwich discontinuos.

Además, la mezcla de reacción también puede ser vertida o inyectada libremente sobre superficies o en espacios huecos abiertos. Según este procedimiento se pueden aislar techos o recipientes complejos in situ.

50 También la mezcla continua del componente isocianato con el componente polioliol para la obtención de elementos sándwich o de aislamiento en instalaciones de cinta doble es un modo de ejecución preferido del procedimiento

5 acorde a la invención. En esta tecnología es usual que los catalizadores y los agentes de expansión sean dosificados al componente polar a través de otras bombas dosificadoras. A su vez, los componentes utilizados pueden ser divididos en hasta 8 componentes individuales. Las recetas de espumaje, derivadas del procedimiento de dos componentes, se pueden adaptar de manera simple al procesamiento de sistemas de múltiples componentes.

10 Las espumas rígidas de poliuretano obtenidas según el procedimiento acorde a la invención se pueden obtener con un tiempo de desmoldeo muy breve, en base a un componente polioliol de fase estable, lo cual acorta significativamente las duraciones de los ciclos. A pesar de la presencia del polioliol Graft, en el componente polioliol se pueden disolver grandes cantidades de agentes físicos de expansión, de modo que se pueden alcanzar densidades de espuma en el componente de menos de 30 g/l. Las características de la espuma con relación a la resistencia a la presión, la conductividad térmica y la calidad de las superficies de espumas y de la formación de bolsas de aire son excelentes.

A continuación la invención se detalla a partir de los siguientes ejemplos.

#### Métodos de medición

15 1) La viscosidad de los polioliolos a 25 °C se determinó con un viscosímetro de rotación Rheotec RC 20 utilizando el husillo CC 25 DIN (diámetro del husillo: 12.5 mm; diámetro interior del cilindro de medición: 13,56 mm) a una velocidad de cizallamiento de 50 1/s.

20 2) La proporción de sustancias sólidas de los polioliolos Graft y de las mezclas de polioliolos Graft se determinó gravimétricamente. Para ello se dispersaron finamente aproximadamente 2 g de polioliol Graft con, aproximadamente, 80 g de isopropanol o metanol en un tubito de centrifugación. Posteriormente, la sustancia sólida se separó en una centrifugadora de alta velocidad Sorvall RC 26 Plus a 20000 rev/min (44670 g). Tras el decantado de la fase líquida que se encuentra por encima de la sustancia sólida, la sustancia sólida se dispersó dos veces más en isopropanol o metanol, luego se centrifugó y se separó la fase líquida. Tras el secado de la sustancia sólida a 80 °C y a una presión de < 1 mbar durante al menos dos horas en un armario de secado al vacío, se calculó la proporción porcentual de sustancias sólidas de la masa de la sustancia sólida y la masa de polioliolos Graft utilizada.

25 3) La constante de dielectricidad  $\epsilon'$  de los polioliolos y macrómeros se determinó según la Norma DIN 53483. Se indican los valores medidos a 23 °C y 1000 Hz.

4) La conductividad térmica se determinó según DIN 52616-77.

30 Para la obtención de cuerpos de muestras se vertió la mezcla de reacción de poliuretano en un molde con las siguientes medidas: 200 x 20 x 5 cm (10 % de llenado excesivo) y tras algunas horas se cortó del centro un cuerpo de muestra con las dimensiones 20 x 20 x 2,5 cm.

5) La resistencia a la presión se determinó según DIN 53421/DIN EN ISO 604

35 6) El endurecimiento se determinó con la prueba de perno. Para ello, 2, 3 y 4 minutos tras la mezcla de los componentes, se introduce por presión en un vaso de poliestireno un perno de acero con una calota esférica de 10 mm de radio, mediante una máquina para ensayos de tracción y de compresión a una profundidad de 10 mm, en el hongo de espuma obtenido. La fuerza máxima requerida para ello en N es una medida del endurecimiento de la espuma. Se indica, en cada caso, la suma de las fuerzas máximas medidas tras 2, 3 y 4 minutos.

7) La proporción de células cerradas se determinó según ISO 4590.

40 8) Evaluación visual de la finura de las células/la estructura de la espuma: 1: células muy finas, 2: células finas, 3: células ligeramente gruesas; 4: células gruesas.

9) La evaluación visual de la tendencia de formación de defectos en la base o bolsas de aire de los elementos tipo sándwich. 1: Superficie muy lisa, sin ningún tipo de defectos en la base/bolsas de aire en la cara inferior del elemento tipo sándwich; 2: defectos individuales aislados en la base/bolsas de aire en la cara inferior del elementos tipo sándwich; 3: algunos defectos en la base/bolsas de aire en la cara inferior del elemento tipo sándwich; 4: defectos en toda la superficie de la base en la cara inferior del elemento tipo sándwich.

10) El comportamiento ante fuego se determinó en la prueba de quemador pequeño (small burner) según DIN 4102

11) Evaluación del endurecimiento de los elementos tipo sándwich en el extremo de la cinta:

- 1: modificación mínima del espesor del elemento tras 24 h
- 2: modificación leve del espesor del elemento tras 24 h
- 3: modificación notable del espesor del elemento tras 24 h

#### Obtención de macrómeros

- 5 Al poliol de base con una proporción de agua de < 0,02 % en peso, a una temperatura de 80 °C y sin dejar de agitar, se agregó dilaurato de dibutilestano como catalizador de esterificación y 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil-isocianato (TMI) (0,8 mol por mol de poliol de base). La mezcla fue agitada durante una hora más a 80 °C. Posteriormente, se agregó ácido fosfórico para la desactivación del catalizador y el producto se refrigeró a 25 °C y se estabilizó con antioxidantes. Obtención de polioles Graft
- 10 Los polioles Graft utilizados en los siguientes ejemplos pueden ser obtenidos en un procedimiento continuo y en un procedimiento discontinuo. La síntesis de polioles Graft según ambos procedimientos se conoce y es descrita en una serie de ejemplos. Por ejemplo, la síntesis de polioles Graft según el procedimiento semi-continuo se describe en patentes como la EP 439 755. Una forma especial del procedimiento semi continuo es el procedimiento de sembrado semi-continuo, en el cual en la preparación de reacción se agrega adicionalmente un poliol Graft como siembra, como se describe por ejemplo en la solicitud EP 510 533. La síntesis de polioles Graft con una distribución bimodal del tamaño de partículas se describe en la solicitud WO 03/078496. La síntesis de polioles Graft según un procedimiento continuo también se conoce y es descrita, por ejemplo, en la solicitud WO 00/59971.

#### Polioles Graft, obtenidos en el procedimiento semi continuo

- 20 La obtención de polioles Graft según el procedimiento semi continuo se efectuó en un autoclave de 2 litros, acondicionado con un agitador de dos pasos, serpentines refrigerantes internos y camisa de calefacción. Antes de comenzar la reacción, el reactor fue rellenado con una mezcla de poliol Carrier y macrómero, lavado con nitrógeno y calentado a una temperatura de síntesis de 125 o 130 °C. En algunas síntesis, a la preparación de reacción se agregó, además de poliol Carrier y el macrómero, un poliol Graft como siembra. En otro grupo de pruebas sólo se dispuso una parte del macrómero en el reactor. La cantidad restante se condujo al reactor durante la síntesis, a través de un flujo de dosificación independiente.

- 30 La parte restante de la mezcla de reacción, que consiste en otro poliol Carrier, iniciador, los monómeros y el moderador de reacción, se colocó en, al menos, dos recipientes de dosificación. La síntesis de los polioles Graft se llevó a cabo a través del paso de las materias primas desde los recipientes de dosificación al reactor, a una velocidad de dosificación constante y a través de un mezclador en línea. La duración de la dosificación para la mezcla de monómero y moderador fue de 150 o 180 minutos, mientras que la mezcla de poliol y iniciador fue dosificada al reactor en 165 o 195 minutos. Después de otros 10 a 30 minutos tras la reacción, a temperatura de reacción, se pasó el poliol Graft crudo a un matraz a través de la válvula del sumidero. Posteriormente, el producto fue liberado a una temperatura de 135 °C, al vacío (< 0,1 mbar) de los monómeros no convertidos y de otros compuestos volátiles. El producto final se estabilizó luego con antioxidantes.

#### 35 Ejemplos 1-8, Ejemplos de comparación 1-3

Obtención de espumas rígidas para la implementación en equipos de frío (aislamiento de máquinas mediante espuma)

- 40 Los diferentes polioles, estabilizadores, catalizadores se mezclan con agua y el agente de expansión en las proporciones indicadas en la tabla 1. 100 partes en peso del componente poliol se mezclaron con la cantidad mencionada respectivamente en la tabla 1 de una mezcla de difenilmetandiisocianato y poliisocianato de polifenileno-polimetileno con una proporción de NCO de 31,5 % en peso y una viscosidad de 200 mPas (25 °C), en una espumadora de alta presión del tipo Puromat® HD 30 (Elastogran GmbH). La mezcla de reacción se inyectó en útiles de molde con las dimensiones 200 cm x 20 cm x 5 cm o 40 cm x 70 cm x 9 cm y se dejó espumar allí. Las características e índices están indicados en la tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo de comparación 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Poliol 1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Poliol 2	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6
Poliol 3	18										
Poliol 4		18									
Poliol 5											20
Poliol 6				18							
Poliol 7					18						
Poliol 8						18	18	18	18		
Poliol 9										18	
Poliol 10											18
Poliol 11			18								
Estabilizador 1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
agua	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	

(continuación)

	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo de comparación 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Catalizador 1	1.8	1.8	1.8	2.1	2.1	2.1	2.0	3.7	4.1	2.1	2.3
Ciclopentano	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	14			9.8	9.8
Isopentano	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2				4.2	4.2
141b								35			
245fa									35		
Porcentaje de EO en el componente polioli [%]	3,0	4,0	4,0	3	3	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	0
Proporción de mezcla 100:	125	125	125	120	121	121	121	101	101	121	121
Índice	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117
Tiempo de fraguado [s]	43	40	41	38	40	38	42	40	37	40	40
Densidad aparente recubierta con espuma libre [g/l]	23.8	24.5	24.3	23.9	24.3	24.5	23.9	21.4	22.1	24.4	24.2
Densidad mínima de llenado [g/l]	31.9	32.1	32.2	31.9	31.6	31.8	31.5	30.4	28.7	32.0	31.9

(continuación)

	Ejemplo de comparación 1	Ejemplo de comparación 2	Ejemplo de comparación 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Factor de fluidez (densidad mínima de llenado/ densidad aparente libre)	1.31	1.31	1.33	1.33	1.30	1.30	1.32	1.42	1.3	1.31	1.32
Abertura de células [%]	6	5	5	5	5	4	7	7	6	6	6
Conductividad térmica [mW/mK]	19.7	19.6	19.9	19.7	19.8	19.5	19.2	17.0	17.5	19.8	19.6
Resistencia a la presión (RD 31) 20% OP, [N/mm <sup>2</sup> ]	0.16	0.16	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.13	0.13	0.15	0.15
Expansión residual, tras 24h, 4 min. 20% Overpack [mm]	93.2	92.8	92.5	91.4	91.0	91.1	91.3	91.5	91.6	91.3	91.0

Todos los componentes polioliol (ejemplos de comparación 1 y 2, ejemplos 1 - 8) son de fase estable a temperatura ambiente durante al menos 14 días. Solamente en el ejemplo de comparación 3 el componente polioliol se separa tras pocos segundos.

- 5 La única diferencia entre el ejemplo de comparación 3 y el ejemplo 8 es la composición de las partículas Graft, que en un caso producen una separación inmediata de fase y en el otro un componente de almacenamiento estable. El excedente de acrilnitrilo con relación al estireno aparentemente no es decisivo para la estabilidad de fases de los componentes polioliol.

**Ejemplos 9-14 y ejemplos de comparación 4-5.**

- 10 Obtención de elementos tipo sándwich de poliuretano con un procedimiento de cinta doble

Con las sustancias de aplicación mencionadas en la tabla 2 se obtuvo un componente polioliol y se llevó a reacción, en la proporción de mezcla indicada, a una instalación de cinta doble con una mezcla de difenilmetandiisocianato y poliisocianato de polifenileno- polimetileno con una proporción de NCO de 31.0 % en peso y una viscosidad de 520 mPas (25 °C) para la obtención de un elemento tipo sándwich con un espesor de 120 mm. Las materias primas utilizadas, así como las características de los elementos tipo sándwich, están indicadas en la tabla 2. Todas las espumas aquí mencionadas responden a la clase de protección contra incendios B2 según DIN4102.

15

Tabla 2

	Ejemplo de comparación 4	Ejemplo de comparación 5	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Poliol 12	51.1	51.1	51.1	51.1	51.1	51.1	51.1	51.1
Poliol 13	5	5	5	5	5	5	5	5
Glicerina	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Dipropilenglicol	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Poliol 6			5					
Poliol 7				5				
Poliol 8					5			
Poliol 9						5		
Poliol 10							5	4,5
Poliol 11								
Agente ignífugo 1	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
Estabilizador 2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.3
Agua	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Catalizador 2	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
n-pentano	6	6	6	6	6	6	6	6
Índice	126	126	126	126	126	126	126	126
Tiempo de inicio [s]	17	17	18	17	16	16	17	17
Tiempo de fraguado [s]	45	46	47	45	43	42	44	45
Densidad aparente [g/l]	40	40	41	40	39	41	39	40
Espesor del elemento [mm]	120	120	120	120	120	120	120	120
Prueba de perno [N]	120	145	170	175	180	185	170	180
Abertura de células [%]	8	8	7	6	9	7	6	8

(continuación)

	Ejemplo de comparación 4	Ejemplo de comparación 5	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Endurecimiento en el final de la cinta	3	2-3	2	2	1-2	1-2	2	2
Frecuencia de bolsas de aire	3	2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
Estructura de espuma	2	2	2	2	2	2	2	2

## ES 2 335 322 T5

El ejemplo de comparación 5 sólo puede ser procesado si el polioli 11 es suministrado a la mezcla de reacción a través de una bomba independiente directamente a la cabeza mezcladora, en todos los demás ejemplos y en el ejemplo de comparación 4 todos los polioles están mezclados con los demás polioles y con agentes ignífugos, formando un componente polioli de almacenamiento estable.

- 5 Polioli 1: Alcohol de poliéter en base a vic tolulendiamina, óxido de etileno y óxido de propileno, índice hidroxilo: 400 mg KOH/g.
- Polioli 2: Alcohol de poliéter en base a sacarosa, glicerina y óxido de propileno, índice hidroxilo: 450 mg KOH/g.
- 10 Polioli 3: Alcohol de poliéter en base a trimetilolpropano y óxido de propileno, índice hidroxilo: 160 mg KOH/g.
- Polioli 4: Alcohol de poliéter en base a vic tolulendiamina, óxido de etileno y óxido de propileno, índice hidroxilo: 160 mg KOH/g.
- Polioli 5: Alcohol de poliéter en base a vic tolulendiamina y óxido de propileno, índice hidroxilo: 400 mg KOH/g.
- 15 Polioli 6: Polioli Graft con un índice hidroxilo de 72 mg KOH/g, una proporción de sustancia sólida de 50 % en peso, obtenido por polimerización in-situ de acrilnitrilo y estireno en una proporción de masa de 1,1:1 en un polioli portante en base a polipropilenglicol, macrómero 2, índice hidroxilo 145 mg KOH/g, constante de dielectricidad  $\epsilon'$  (23 °C, 1000 Hz) = 5,0
- 20 Polioli 7: polioli Graft con un índice hidroxilo de 80 mg KOH/g, una proporción de sustancia sólida de 45 % en peso, obtenido por polimerización in-situ de acrilnitrilo y estireno en una proporción de masa de 3:1 en un polioli portante en base a trimetilolpropano y óxido de propileno, macrómero 1, índice hidroxilo 160 mg KOH/g, constante de dielectricidad  $\epsilon'$  (23 °C, 1000 Hz) = 5,1
- Polioli 8: polioli Graft con un índice hidroxilo de 80 mg KOH/g, una proporción de sustancia sólida de 45 % en peso, obtenido por polimerización in-situ de acrilnitrilo y estireno en una proporción de masa de

## ES 2 335 322 T5

2:1 en un poliol portante en base a vic tolulendiamina y óxido de propileno, macrómero 1, índice hidroxilo 160 mg KOH/g, constante de dielectricidad  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,1

- 5 Poliol 9: poliol Graft con un índice hidroxilo de 80 mg KOH/g, una proporción de sustancia sólida de 45 % en peso, obtenido por polimerización in-situ de acrilnitrilo y estireno en una proporción de masa de 3:1 en un poliol portante en base a vic tolulendiamina y óxido de propileno, macrómero 1, índice hidroxilo 160 mg KOH/g, constante de dielectricidad  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,3

- 10 Poliol 10: poliol Graft con un índice hidroxilo de 80 mg KOH/g, una proporción de sustancia sólida de 45 % en peso, obtenido por polimerización in-situ de acrilnitrilo y estireno en una proporción de masa de 3:1 en un poliol portante en base a trimetilolpropano y óxido de propileno, macrómero 1, índice hidroxilo 160 mg KOH/g, constante de dielectricidad  $\epsilon'$  (23 °C, 1000 Hz) = 5,0

Poliol 11: poliol Graft con un índice hidroxilo de 80 mg KOH/g, una proporción de sustancia sólida de 45 % en peso, obtenido por polimerización in-situ de acrilnitrilo y estireno en una proporción de masa de 1:2 en un poliol portante en base a trimetilolpropano y óxido de propileno, macrómero 1, índice hidroxilo 160 mg KOH/g.

- 15 Poliol 12: Alcohol de poliéter en base a sacarosa, glicerina y óxido de propileno, índice hidroxilo: 490 mg KOH/g.

Poliol 13: Alcohol de poliéter en base a etilendiamina y óxido de propileno, índice hidroxilo: 770 mg KOH/g.

- 20 Macrómero 1: Aducto de 3-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbencil-isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter en base a sorbitol, óxido de propileno, aproximadamente, 25 % de óxido de etileno; índice hidroxilo del poliol de base: 18 mg KOH/g, constante de dielectricidad  $\epsilon'$  (23 °C, 1000 Hz) = 5,6. Macrómero 2: Aducto de 3-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbencil-isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter en base a sacarosa, óxido de propileno; índice hidroxilo del poliol de base: 25 mg KOH/g, constante de dielectricidad  $\epsilon'$  (23 °C, 1000 Hz) = 5,6

- 25 Estabilizador 1: Tegostab® B8462, Degussa AG

Estabilizador 2: 72 % de Tegostab B8466 (Degusta), 28 % de Dabco DC5103 (Air Products)

Catalizador 1: Mezcla de 50 % de N-N-dimetilciclohexilamina, 20 % de Lupragen® N301, BASF AG y 30 % de Lupragen® N600, BASF AG.

Catalizador 2: KX315, Elastogran GmbH

- 30 Agente ignífugo 1: Mezcla de 53 % de triscloropropilfosfato, 13 % de dietiletanfosfonato y 34 % de Ixol B251 (Solvay)

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de espumas rígidas de poliuretano por conversión de
  - a) poliisocianatos con
  - 5 b) compuestos que presentan al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato en presencia de
  - c) agentes de expansión

caracterizado porque como compuestos se utilizan, junto con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato b), al menos, un poliol Graft b1) que puede obtenerse a través de la polimerización in-situ de monómeros olefínicamente insaturados en un alcohol de poliéter b1i), asimismo, el alcohol de poliéter b1i) presenta una funcionalidad de 2 a 4 y un índice hidroxilo en el rango de entre 100 y 250 mg KOH/g, su cadena poliéter está formada por óxido de propileno y hasta un 20 % en peso, con relación al alcohol de poliéter b1i), de óxido de etileno, y, como monómeros olefínicamente insaturados se utilizan acrilnitrilo y estireno en una relación en peso de acrilnitrilo : estireno de > 1 : 1 a 4 : 1, y la conversión se lleva a cabo en presencia de al menos un compuesto mezclable en presencia de al menos un alcohol de poliéter b1i) con al menos un doble enlace olefínico b1ii).
- 15 2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b1i) se obtienen por fijación por adición de óxidos de alquileo en alcoholes bi a tetrafuncionales.
3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b1i) se obtienen por fijación por adición de óxidos de alquileo en alcoholes tri a tetrafuncionales.
- 20 4. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque la cadena poliéter de los alcohol de poliéter b1i) está formada por hasta 10 % en peso, con relación al alcohol de poliéter b1i), de óxido de etileno.
5. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b1i) se obtienen por fijación por adición de óxidos de alquileo en tolulendiamina.
- 25 6. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b1i) se obtienen por fijación por adición de óxidos de alquileo en etilendiamina.
7. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto mezclable en el alcohol de poliéter b1i) con al menos un doble enlace olefínico b1ii) presenta un peso molar de 3000 a 30000 g/mol.
- 30 8. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol Graft b1) presenta una proporción de sustancias sólidas de al menos 35 % en peso, con relación al poliol Graft b1).
9. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol Graft b1) se obtiene por la polimerización de una mezcla de acrilnitrilo y estireno con una relación de peso de acrilnitrilo : estireno de 2 : 1 a 4 : 1.
- 35 10. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol Graft b1) se obtiene por la polimerización de una mezcla de acrilnitrilo y estireno con una relación de peso de acrilnitrilo : estireno de > 3 : 1 a 5 : 1.
11. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol Graft b1) presenta un índice hidroxilo de 40-150 mg KOH/g.
- 40 12. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque la distribución de las partículas de poliol Graft presenta un máximo de entre 0.1 µm a 8 µm, preferentemente, 0,1 µm a 2 µm.
13. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de poliol Graft presentan un tamaño de partículas bimodales notablemente separado.
- 45 14. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b1ii) se obtienen por fijación por adición de óxidos de alquileo en alcoholes bi a octofuncionales.
15. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque los alcoholes de poliéter b1i) se obtienen por fijación por adición de óxidos de alquileo en alcoholes tetra a octofuncionales.

- 5 16. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto mezclable en el alcohol de poliéter b1i) con al menos un doble enlace olefínico es un producto de conversión de un alcohol de poliéter b1i) con un ácido orgánico que contiene al menos un doble enlace olefínico, un anhídrido de ácido orgánico que contiene al menos un doble enlace olefínico, o un éster orgánico que contiene al menos un doble enlace olefínico.
17. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto mezclable en el alcohol de poliéter b1i) con al menos un doble enlace olefínico b1ii) es un producto de conversión de un alcohol de poliéter con un isocianato que contiene al menos un doble enlace olefínico.
- 10 18. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos ante grupos isocianato b) contienen de 10 a 25 % en peso del componente b1), con relación al peso del componente b).
- 15 19. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el componente b) está conformado por 10 a 25 % en peso del componente b1), 25 a 65 % en peso de un alcohol de poliéter iniciado con sacarosa b2), y 10 a 40 % en peso de un alcohol de poliéter b3) iniciado con una amina aromática o un alcohol trivalente.
20. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol de poliéter b3) está iniciado con tolulendiamina.
21. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol de poliéter b3) está iniciado con trimetilolpropano.
- 20 22. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohol de poliéter b3) está iniciado con glicerina.
23. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de expansión c) contiene al menos un hidrocarburo.
- 25 24. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de expansión c) contiene al menos un hidrocarburo alifático con, al menos, 4 átomos de carbono.
25. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de expansión c) contiene al menos un hidrocarburo alifático con al menos 4 átomos de carbono y agua.
26. Espumas rígidas de poliuretano que se pueden obtener acorde a una de las reivindicaciones 1 a 25.