

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 023**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2020 PCT/EP2020/067424**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2020 WO20260235**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2020 E 20734017 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2023 EP 3990512**

54 Título: **Componente de polioliol y uso del mismo para la producción de espumas rígidas de poliuretano**

30 Prioridad:

28.06.2019 EP 19183273

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2023

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KLASSEN, JOHANN y
WAGNER, HENDRIK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 951 023 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

Componente de polioliol y uso del mismo para la producción de espumas rígidas de poliuretano

5 La invención se refiere a un componente de polioliol P), a un proceso para producir espumas rígidas de poliuretano usando el componente de polioliol P) y a espumas rígidas de poliuretano producidas con el componente de polioliol P).

10 Las espumas rígidas de poliuretano (PU) se pueden producir de manera conocida mediante la reacción de poliisocianatos orgánicos con uno o más compuestos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, preferiblemente alcoholes de poliéter, poliéster y/o poliéter éster (polioles), en presencia de agentes de expansión, catalizadores y opcionalmente auxiliares y/o aditivos.

15 Las espumas rígidas de PU se utilizan a menudo para la producción de aparatos de refrigeración. En este caso, las carcasas de los aparatos de refrigeración suelen estar rellenas de espuma con la mezcla de polioliol/isocianato y las formas rígidas de espuma de PU in situ entre las dos tapas que forman respectivamente la envoltura interior y exterior del frigorífico. Para garantizar la estabilidad de la estructura compuesta así producida, las espumas rígidas de PU deben formar una unión suficientemente firme con la envoltura exterior y la envoltura interna, es decir, las espumas rígidas de PU deben presentar una buena adherencia. Para un alto rendimiento en la etapa de relleno de espuma y, por lo tanto, una alta productividad, es crucial un buen rendimiento de desmoldeo de la espuma rígida de PU. Esto se puede deducir, por ejemplo, del hecho de que la espuma rígida de PU recién endurecida presenta una post-expansión extremadamente baja. Además, la espuma rígida de PU debe, por supuesto, mostrar el mejor aislamiento térmico posible. Buenas propiedades aislantes se manifiestan, por ejemplo, en espumas rígidas de PU que se fabrican con agentes de expansión físicos como hidrocarburos, por ejemplo, hidrocarburos C₅, especialmente ciclopentano. Sin embargo, esto requiere que los componentes de polioliol usados para la producción de la espuma rígida de PU tengan una buena compatibilidad con los hidrocarburos. En particular, este perfil de propiedades combinadas aún no está suficientemente garantizado por los componentes de polioles de la técnica anterior.

30 Normalmente, para la producción de espumas rígidas de PU a base de isocianato se utilizan polioles que tienen altas funcionalidades y bajo peso molecular, para garantizar una reticulación óptima de las espumas. Los polioles de poliéter usados preferentemente tienen en la mayoría de los casos una funcionalidad de 4 a 8 y un índice de hidroxilo en el rango de 300 a 600, especialmente de 400 a 500 mg KOH/g. Se sabe que los polioles que tienen una funcionalidad muy alta e índices de hidroxilo en el rango de 300 a 600 mg KOH/g tienen una viscosidad muy alta. También se sabe que los polioles de este tipo son comparativamente polares y, por lo tanto, tienen una pobre capacidad de disolución para los agentes de expansión típicos, especialmente hidrocarburos tales como pentanos, especialmente ciclopentano. Para paliar esta deficiencia, el componente de polioliol se mezcla a menudo con alcoholes de poliéter que tienen funcionalidades de 2 a 4 e índices de hidroxilo de 100 a 250 mg KOH/g.

40 La solicitud de patente europea aún no publicada con el número de solicitud 18196648.2 describe un componente de polioliol para la producción de espuma rígida de PU que comprende un poliéter polioliol que tiene una alta funcionalidad y un índice de hidroxilo de 400 a 520 mg KOH/g, un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad de 3 a 5 y un índice de hidroxilo de 100 a 290 mg KOH/g, un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad de 3 a 5 y un índice de hidroxilo de 300 a 500 mg KOH/g, y un poliéterésterpolioliol que tiene un índice de hidroxilo de 380 a 480 mg KOH/g.

45 El documento WO 2017/072152 A1 divulga un componente de polioliol para la producción de espuma rígida de PU que comprende un poliéter polioliol que tiene una alta funcionalidad y un índice de hidroxilo de 400 a 520 mg KOH/g, un poliéter polioliol que tiene una funcionalidad de 3,7 a 4 y un índice de hidroxilo de 300 a 420 mg KOH/g, y un poliéter éster polioliol (poliéter éster polioles) que tiene un contenido de ácido graso de 8% a 17% en peso.

50 Es un objeto de la presente invención proporcionar un componente de polioliol que, en comparación con los componentes de polioliol conocidos en la técnica anterior, conduzca a mejoras adicionales en las espumas rígidas de PU producidas a partir de él; en particular, la intención es que se puedan producir espumas rígidas de PU que tengan muy buenas propiedades de adherencia y buenas propiedades de aislamiento térmico que también tengan buenos tiempos de desmoldeo. Además, la intención es que los componentes de polioliol tengan una buena compatibilidad con los hidrocarburos. Además, los componentes de polioles deben contener solo pequeñas cantidades de poliéterpolioles basados en diaminas aromáticas que tengan índices de hidroxilo > 250 mg KOH/g, ya que tales poliéterpolioles muestran altas reactividades durante el proceso de formación de espuma que pueden tener un efecto perjudicial sobre las propiedades de fluidez de la composición espumante.

60 Este objetivo se logra mediante un componente de polioliol P) que comprende:

- a) 0% a 70% en peso de uno o más poliéter polioles A) que tienen un índice de OH en el rango de 300 a 520 mg KOH/g y seleccionados de productos de reacción de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos, productos de alcoxilación de los mencionados anteriormente compuestos o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo;
- 65 b) 0% a <5% en peso de uno o varios poliéter polioles B) con un índice de OH en el intervalo de 320 a 500 mg KOH/g y seleccionados de productos de reacción de diaminas aromáticas con óxidos de alquileo;

- c) > 0% a 30% en peso de uno o varios poliéter polioles C) con un índice de OH en el intervalo de 100 a 240 mg KOH/g y seleccionados entre productos de reacción de aminas, alcoholes polivalentes o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo;
- 5 d) del 5% al 80% en peso de uno o varios poliéter éster polioles D) con un índice de OH de 380 a 480 mg KOH/g y un contenido en ácidos grasos del 5% al 25% en peso, referido a los poliéter éster polioles D);
- e) opcionalmente uno o más catalizadores E);
- f) opcionalmente uno o más componentes F) seleccionados de auxiliares y aditivos,
- g) opcionalmente uno o más agentes de expansión seleccionados entre agentes de expansión químicos G1) y agentes de expansión físicos G2);
- 10 donde las cifras de concentración en% en peso para A) a D) se basan en la cantidad total de componentes A) a G1) del componente de polioliol P).

El objetivo se logra además mediante un proceso para producir espumas rígidas de poliuretano mediante la reacción

- 15 I) di- o poliisocianatos PI) o sus mezclas con
II) un componente de polioliol P).

El objetivo se soluciona igualmente mediante una espuma de poliuretano rígida que se puede obtener mediante el procedimiento según la invención y también mediante el uso del componente de polioliol P) según la invención para la producción de espumas de poliuretano rígidas.

20

El objeto también se resuelve mediante el uso de la espuma de poliuretano producida por el proceso de acuerdo con la invención para aplicaciones de aislamiento y refrigeración.

- 25 Las espumas de PU rígidas producidas con el componente de polioliol P) de acuerdo con la invención tienen muy buenos tiempos de desmoldeo y al mismo tiempo buenas propiedades de adherencia y buen aislamiento térmico.

La invención se describe con más detalle a continuación.

- 30 El índice de OH (índice de hidroxilo) se puede determinar mediante métodos bien establecidos. A modo de ejemplo, el índice de OH puede determinarse según DIN 53240 (1971-12).

La funcionalidad de un polioliol, especialmente de los poliéter polioles A), B) y C) a utilizar según la invención y también del poliéter éster polioliol D), en el contexto de la presente invención significa el número de átomos de hidrógeno reactivos al óxido de alquileo por mol de compuesto iniciador o por mol de mezcla de compuestos iniciadores antes del momento de la dosificación del óxido de alquileo. El momento de la dosificación del óxido de alquileo es en este caso el comienzo de la adición del componente de óxido de alquileo al (los) compuesto(s) iniciador(es). El cálculo tiene en cuenta todos los átomos de hidrógeno reactivos al óxido de alquileo de los compuestos iniciadores que están presentes en la mezcla iniciadora.

35

40

La funcionalidad F en el contexto de la presente invención se calcula según la siguiente fórmula (I):

$$F = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \cdot f_i}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (I)$$

- 45 ni = moles de iniciador i
fi = funcionalidad del iniciador i
m = número de iniciadores en la mezcla iniciadora
F = funcionalidad

- 50 La funcionalidad F de un polioliol producido a partir de una mezcla de dos compuestos iniciadores (m=2) se calcula de la siguiente manera:

F = (moles del compuesto iniciador A * funcionalidad del compuesto iniciador A + moles del compuesto iniciador B * funcionalidad del compuesto iniciador B)/(moles de iniciador A + moles de iniciador B).

55

La fórmula se puede modificar en consecuencia para otras moléculas iniciadoras. Así, por ejemplo, un poliéter polioliol tiene una funcionalidad de 5,12 cuando se utilizan 626,48 mol de glicerol (funcionalidad 3), 559,74 mol de sacarosa (funcionalidad 8) y 67,31 mol de dimetiletanolamina (funcionalidad 1).

- 60 La funcionalidad F determinada por la fórmula presentada anteriormente también se denomina funcionalidad equivalente y es conocida por los expertos en la técnica como un método fácilmente accesible para determinar la funcionalidad de los polioles, véase M. Ionescu "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", 2005, Rapra Technology Limited, páginas 34 a 39.

La funcionalidad de los poliéter polioles A), B) y C) y del poliéter éster poliol D), tal como se define anteriormente según la invención, puede diferir de la funcionalidad después del comienzo de la adición de al menos un óxido de alquileo, es decir, durante la reacción del al menos un óxido de alquileo con un compuesto iniciador, o del producto de reacción, ya que durante la reacción se forman subproductos tales como glicoles y constituyentes monofuncionales insaturados. Las reacciones secundarias son conocidas en la literatura. La funcionalidad de los polioles de poliéter A), B) y C) y del poliol de éster de poliéter D) se puede denominar así también como la funcionalidad del iniciador o mezcla iniciadora utilizada para la preparación del respectivo poliol.

De acuerdo con la definición de funcionalidad dada anteriormente, "poliéter poliol que tiene una funcionalidad en el rango de 4,6 a 6,5 y seleccionado de productos de reacción de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos, productos de alcoxilación de los compuestos antes mencionados o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo" significa, por ejemplo, que los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos, productos de alcoxilación de los compuestos antes mencionados o mezclas de los mismos utilizados para la reacción con los óxidos de alquileo tienen una funcionalidad equivalente de 4,6 a 6,5 según la fórmula (I).

Un poliéter poliol en el contexto de la presente invención es un compuesto orgánico que contiene al menos grupos éter y OH como grupos funcionales. El poliéter poliol típicamente tiene de 2 a 20 grupos OH, preferiblemente de 2 a 10 grupos OH, de manera particularmente preferible de 2 a 8 grupos OH.

Un poliéter éster poliol en el contexto de la invención es un compuesto orgánico que contiene al menos éter, grupos éster y OH como grupos funcionales. El poliéster éster poliol tiene normalmente de 2 a 20 grupos OH, preferentemente de 2 a 10 grupos OH, de forma especialmente preferente de 2 a 8 grupos OH.

En el contexto de la presente invención, se incluyen preferiblemente los límites de los rangos indicados. Así, por ejemplo, los valores 5,2 y 6,4 están comprendidos en el rango de 5,2 a 6,4.

Los poliéter polioles A), B), C) y poliéter éster poliol D) son diferentes entre sí según la presente invención.

Los poliéter polioles A), B) y C) y los poliéter éster polioles D) se seleccionan a partir de productos de reacción de diferentes iniciadores con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo adecuados se seleccionan, por ejemplo, de óxidos de alquileo de C₂-C₄. Estos comprenden óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno y mezclas de los mismos. Se da preferencia particular a óxido de propileno, óxido de etileno y mezclas de los mismos. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, en sucesión alterna o en forma de mezclas.

Poliéter poliol A)

El componente de poliol P) contiene uno o varios polioles de poliéter A) con un índice de OH en el intervalo de 300 a 520 mg KOH/g, preferentemente en el intervalo de 390 a 520 mg KOH/g.

Los polioles de poliéter A) se seleccionan de productos de reacción de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos, productos de alcoxilación de los compuestos antes mencionados o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo. Los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos que se emplean según la invención y los productos de alcoxilación de los compuestos antes mencionados comprenden al menos dos grupos OH reactivos con óxido de alquileo y también se denominan dentro del alcance de la presente invención como compuesto iniciador S^A) o iniciador S^A). El compuesto iniciador comprende los términos compuesto iniciador y compuestos iniciadores. En la reacción con los óxidos de alquileo, los óxidos de alquileo se añaden al (a los) compuesto(s) iniciador(es), generalmente con el uso de un catalizador. Esta reacción es en sí conocida por los expertos en la materia.

Los alcoholes polihidroxicos empleados como compuestos iniciadores S^A) para los poliéter polioles A) son preferentemente compuestos orgánicos con 2 a 20 grupos OH, preferentemente 2 a 10 grupos OH y de manera especialmente preferente con 3 a 8 grupos OH. Se seleccionan preferentemente de monómeros, dímeros y trímeros. El peso molecular es preferentemente de hasta 400 g/mol, preferentemente de hasta 300 g/mol y de forma especialmente preferente de hasta 200 g/mol. Ejemplos de alcoholes polihídricos utilizados como compuestos iniciadores son alcoholes de azúcar tales como sorbitol y manitol, los alcoholes polihídricos monoméricos etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol, los alcoholes polihídricos diméricos dietilenglicol y dipropilenglicol y también el polialcohol trimérico trietilenglicol.

Ejemplos de monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos empleados según la invención son glucosa y sacarosa.

Además, los productos de alcoxilación de los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polivalentes o mezclas de los mismos enumerados pueden emplearse como compuestos iniciadores S^A). El término "mezclas de los mismos" en este contexto significa mezclas de al menos dos compuestos iniciadores diferentes seleccionados de los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos y alcoholes polihídricos mencionados. Ejemplos de dichas mezclas son mezclas de dos alcoholes polihídricos diferentes como glicerol y sorbitol y mezclas de un alcohol polihídrico y un monosacárido como glicerol y sacarosa, y mezclas de glicerol, etilenglicol y sacarosa.

- 5 Los monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos se hacen reaccionar como se describe anteriormente con óxidos de alquileo para formar los productos de alcoxilación; los productos de alcoxilación se preparan normalmente con óxidos de alquileo de C₂-C₄, preferiblemente con óxido de etileno y/u óxido de propileno. A continuación, los productos de alcoxilación se hacen reaccionar de nuevo como compuesto iniciador S^A) con óxidos de alquileo en la preparación de los polioles de poliéter A). El uso de los productos de alcoxilación como compuestos iniciadores S^A) es especialmente ventajoso cuando se emplean otros compuestos iniciadores S^A) que inicialmente están presentes como un sólido o que tienen una alta viscosidad, como se describe más adelante.
- 10 Se da preferencia al uso de sorbitol, manitol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa y mezclas de los mismos como compuestos iniciadores S^A) y también mezclas de uno o más compuestos seleccionados de sorbitol, manitol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sacarosa y uno o más compuestos adicionales alcoholes polihídricos seleccionados de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y trietilenglicol. En el contexto de la presente invención, el dipropilenglicol comprende 2,2'-oxidi-1-propanol, 1,1'-oxidi-2-propanol y 2-(2-hidroxiopropoxi)-1-propanol.
- 15 Los compuestos iniciadores para los polioles de poliéter A) se eligen preferentemente de modo que la funcionalidad del componente S^A) sea de 4,6 a 6,5, más preferentemente de 4,8 a 6,5, de forma especialmente preferente de 5,2 a 6,5 y muy especialmente preferente de 5,7 a 6,5.
- 20 Particularmente preferidos como compuestos iniciadores S^A) son mezclas de sacarosa y al menos un compuesto seleccionado de glicerol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Se da una preferencia muy particular a una mezcla de sacarosa y glicerol.
- 25 Los poliéter polioles A) se seleccionan preferiblemente de los productos de reacción de del 10% al 60% en peso de al menos un compuesto iniciador S^A) y del 40% al 90% en peso de al menos un óxido de alquileo, basado en el peso total del poliéter polioliol A) más cualquier catalizador usado.
- 30 La proporción de los compuestos iniciadores S^A) en los polioles de poliéter A) empleados según la invención es preferentemente del 20 al 45% en peso, más preferentemente del 25 al 42% en peso, de forma especialmente preferente del 30 al 40% en peso, muy con especial preferencia del 33 al 38% en peso, referido al peso del poliéter polioliol A).
- 35 Los polioles de poliéter A) se seleccionan de forma especialmente preferente entre los productos de reacción de
- ai) 5% a 55% en peso de al menos un compuesto iniciador S^A) seleccionado de glucosa, manitol, sacarosa, pentaeritritol, trimetilolpropano y sorbitol,
- a ii) 5% a 55% en peso de al menos un compuesto iniciador S^A) diferente de ai), preferentemente seleccionado de glicerol, monopropilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, productos de alcoxilación de los compuestos
- 40 antes mencionados y productos de alcoxilación de glucosa, manitol, sacarosa, pentaeritritol, trimetilolpropano y/o sorbitol o mezclas de los mismos,
- a iii) 40% a 90% en peso de al menos un óxido de alquileo, preferentemente seleccionado entre óxido de propileno y óxido de etileno,
- 45 donde la suma total de ai), a ii) y/o a iii) es 100% en peso, más cualquier catalizador utilizado como imidazol.
- El catalizador se emplea opcionalmente además de los componentes ai), a ii), a iii).
- 50 Los compuestos básicos se emplean en la mayoría de los casos como catalizadores para la reacción del (de los) compuesto(s) iniciador(es) S^A) con óxido(s) de alquileo. En los procesos industriales, estos son en su mayoría hidróxidos de metales alcalinos, como por ejemplo hidróxido de sodio, cesio o en particular hidróxido de potasio. Los alcóxidos de metales alcalinos, como por ejemplo metóxido de sodio, metóxido de sodio o potasio o isopropóxido de potasio, se conocen como catalizadores. La preparación también puede efectuarse con catálisis de amina.
- 55 Los catalizadores de amina se seleccionan preferentemente del grupo que comprende trialkilaminas, como por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tripropilamina y tributilamina; dimetilalkilaminas, como por ejemplo dimetiletanolamina, dimetilciclohexilamina, dimetiletilamina y dimetilbutilamina; aminas aromáticas, como por ejemplo dimetilaniilina, dimetilaminopiridina, dimetilbencilamina, piridina, imidazoles, como por ejemplo imidazol, 4(5)-metilimidazol, 3-
- 60 metilimidazol y 1-hidroxipropilimidazol; guanidinas y amidinas, como por ejemplo 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno y 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. El catalizador es preferiblemente dimetiletanolamina. El catalizador es muy particularmente preferible un imidazol.
- La formación del aducto con los óxidos de alquileo se realiza preferentemente a una temperatura entre 90 y 150°C y una presión entre 10.000 y 800.000 Pa (0,1 y 8 bar). La dosificación de los óxidos de alquileo suele ir seguida de una fase posterior a la reacción, donde el óxido de alquileo se empobrece por reacción. Si es necesario, a continuación, puede seguir una fase posterior a la reacción. Típicamente sigue la destilación para separar los componentes volátiles,

preferiblemente bajo presión reducida.

5 Especialmente cuando se usan compuestos iniciadores sólidos, como por ejemplo sacarosa, para la preparación del poliéter poliol A) de acuerdo con la invención, solo son posibles velocidades de dosificación lentas al comienzo del proceso, ya que el óxido de alquileo se disuelve mal en la reacción. mezcla y conduce a velocidades de reacción lentas. Además, la alta viscosidad que surge cuando se usan compuestos iniciadores sólidos en la mezcla iniciadora asegura una disipación de calor relativamente pobre. Esto puede provocar casos locales de sobrecalentamiento, lo que tiene un impacto negativo en la calidad del producto. Además, la alta viscosidad acelera el desgaste de las bombas y los intercambiadores de calor. Añadiendo al menos otro poliol a la mezcla iniciadora, se pueden reducir los efectos negativos. 10 Esto se describe, por ejemplo, en el documento EP 2542612. Por lo tanto, en algunos de los experimentos descritos, las mezclas de los compuestos iniciadores se mezclaron con poliéteroles para reducir la viscosidad de la mezcla inicial y permitir un mejor régimen de proceso.

15 Los productos de alcoxilación de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos se añaden preferentemente durante la preparación de los poliéteroles A) para la reducción de la viscosidad. Se prefiere especialmente un propoxilato iniciado con sacarosa/glicerol con una masa molar de 488 g/mol, un índice de OH de 490 mg/mol y una funcionalidad de 4,3, así como un propoxilato iniciado con sacarosa/glicerol con un peso molar de 639 g/mol y una funcionalidad de 5,1. El uso de los productos de alcoxilación como compuesto iniciador adicional S^A) sirve principalmente para simplificar el régimen del proceso. 20

Al calcular la funcionalidad del poliéter poliol A) según la invención, se tienen en cuenta correspondientemente los productos de alcoxilación mencionados anteriormente.

25 Los polioles de poliéter A) tienen preferentemente funcionalidades en el intervalo de 4,6 a 6,5, más preferentemente de 4,8 a 6,5, de forma especialmente preferente de 5,2 a 6,5 y muy especialmente preferente de 5,7 a 6,5. El uso de poliéter polioles A) que tienen funcionalidades más altas conduce a un desmoldeo mejorado durante la producción de las espumas rígidas de PU.

30 Mediante el uso de poliéter polioles A) que tienen altas funcionalidades, es posible, combinados con poliéter éster poliol D), mejorar el desmoldeo en el caso de espumas rígidas de poliuretano.

35 En otra configuración preferida, el poliéter poliol A) tiene una funcionalidad en el rango de 4,8 a 6,5 y un índice de OH en el rango de 300 a 520 mg KOH/g, en particular una funcionalidad en el rango de 5,2 a 6,5 y una Índice de OH en el rango de 390 a 520 mg KOH/g.

En general, la proporción de los polioles de poliéter A) es de 0% a 70% en peso, preferiblemente de 0% a 65% en peso, de manera particularmente preferida de 4% a 60% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes A) a G1) del componente de poliol P).

40 Poliéter polioles B)

El componente de poliol P) contiene uno o varios polioles de poliéter B) con un índice de OH en el intervalo de 320 a 500 mg KOH/g, preferentemente en el intervalo de 380 a 450 mg KOH/g.

45 El poliéter poliol B) tiene preferiblemente una funcionalidad en el rango de 3,0 a 4,0, más preferiblemente una funcionalidad en el rango de 3,5 a 4,0, particularmente preferiblemente una funcionalidad en el rango de 3,8 a 4,0.

50 Los polioles de poliéter B) se seleccionan de los productos de reacción de diaminas aromáticas con óxidos de alquileo. Las diaminas aromáticas también se denominan compuestos iniciadores o compuestos iniciadores S^B).

55 Ejemplos de las diaminas aromáticas empleadas como compuestos iniciadores S^B) son las tolilendiaminas (TDA) y las metilendianilinas (MDA). Los compuestos iniciadores preferidos S^B) son tolilendiaminas (TDA). Las tolilendiaminas comprenden tolilen-2,3-, -3,4-, -2,4-, -2,5- y -2,6-diamina. La tolilen-2,3- y -3,4-diamina también se conocen como TDA vecinal. Los isómeros de tolilendiamina se pueden emplear individualmente o en mezclas, por ejemplo, como mezclas de 2,4-TDA y 2,6-TDA, como mezclas de 3,4-TDA y 2,3-TDA, o como mezclas de 2,4-TDA -TDA, 2,6-TDA, 3,4-TDA y 2,3-TDA. Se prefiere especialmente el empleo de mezclas de tolilendiaminas con un contenido de al menos el 75% en peso, preferentemente al menos el 80% en peso, de manera especialmente preferente al menos el 85% en peso y especialmente al menos el 90% en peso de tolilendiamina vecinal, basándose en cada caso en el peso total de las mezclas.

60 Las diaminas aromáticas empleadas como compuestos iniciadores S^B) para los poliéter polioles B) empleados según la invención se eligen preferentemente de modo que su funcionalidad sea de 3,0 a 4,0, más preferentemente de 3,5 a 4,0 y de manera especialmente preferente de 3,8 a 4,0. Opcionalmente se emplea una mezcla de moléculas iniciadoras adecuadas.

65 Los polioles de poliéter B) se seleccionan preferiblemente de los productos de reacción de tolilen-2,3-, -3,4-, -2,4-, -2,5-, -2,6-diamina o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo de C₂-C₄, siendo particularmente preferidos los poliéteres

B) seleccionados entre los productos de reacción de mezclas de tolilendiaminas que contienen al menos un 75% en peso, más preferiblemente al menos un 80% en peso, de manera particularmente preferida al menos un 85% en peso y especialmente a al menos 90% en peso, de TDA vecinal, basado en la mezcla de tolilendiamina, con óxidos de alquileo de C₂-C₃.

5

En general, la proporción de los polioles de poliéter B) es de 0% a <5% en peso, preferiblemente de 0% a 4,9% en peso, más preferiblemente de 0% a 4% en peso y de manera particularmente preferida de 0 a 3,5% en peso. basado en la cantidad total de los componentes A) a G1) del componente de polioliol P).

10 Poliéter polioles C)

El componente de polioliol P) contiene uno o varios polioliéteres C) con un índice de OH en el intervalo de 100 a 240 mg KOH/g, preferentemente de 120 a 220 mg KOH/g, de forma especialmente preferente de 140 a 200 mg KOH/g.

15 El poliéter polioliol C) tiene preferiblemente una funcionalidad en el rango de 2,8 a 5,0, preferiblemente una funcionalidad en el rango de 3,1 a 5,0, más preferiblemente de 3,5 a 4,5 y particularmente preferiblemente una funcionalidad de 3,5 a 4,0.

De acuerdo con una realización de la invención, la funcionalidad está en el rango de 3,0 a 5,0, o de 3,1 a 5,0.

20 De acuerdo con otra realización de la invención, la funcionalidad está por lo tanto en el rango de 2,8 a 3,0, o de 2,8 a menos de 3,0.

El poliéter polioliol C) se selecciona de productos de reacción de aminas, alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo.

25

Las aminas, los alcoholes polihídricos y sus mezclas empleados como compuestos iniciadores S^C) para los poliéter polioles C) empleados según la invención se eligen generalmente de modo que su funcionalidad sea de 2,8 a 5,0, preferentemente de 3,1 a 5,0, más preferentemente de 3,5 a 4,5 y en particular preferiblemente de 3,5 a 4,0. Opcionalmente se emplea una mezcla de moléculas iniciadoras adecuadas.

30

Los compuestos iniciadores S^C) útiles para los polioles de poliéter C) incluyen, por ejemplo: diaminas alifáticas y aromáticas tales como etilendiamina, propilen-1,3-diamina, butilen-1,3- o-1,4-diamina, hexametilen-1, 2-, -1,3-, -1,4-, -1,5- y -1,6-diamina, fenilendiamina, tolilen-2,3-, -3,4-, -2,4-, -2, 5-, -2,6-diamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano.

35 Se da preferencia particular a las diaminas primarias antes mencionadas, especialmente mezclas de las aminas primarias antes mencionadas que comprenden TDA vecinal (vic-TDA).

Los compuestos iniciadores S^C) útiles para el poliéter polioliol C) también incluyen alcoholes polihídricos como se describe anteriormente para el poliéter polioliol A). Los alcoholes polihídricos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en glicerol, trimetilolpropano, monopropilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y mezclas de los mismos. Se da una preferencia muy particular al glicerol.

40

Según una realización, el poliéter polioliol C) comprende uno o más productos de reacción de aminas seleccionadas entre etilendiamina, propilen-1,3-diamina, butilen-1,3-, -1,4-diamina, hexametilen-1,2- , -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-diamina, fenilendiamina, tolilen-2,3-, -3,4-, -2,4-, -2, 5-, -2,6-diamina y 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-diaminodifenilmetano y mezclas de los mismos con óxidos de alquileo; el poliéter polioliol C) se selecciona preferiblemente de los productos de reacción mencionados anteriormente.

45

De acuerdo con otra realización, el poliéter polioliol C) comprende uno o más productos de reacción de alcoholes polihídricos seleccionados de glicerol, trimetilolpropano, monopropilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y mezclas de los mismos con óxidos de alquileo; el poliéter polioliol C) se selecciona preferiblemente de los productos de reacción mencionados anteriormente.

50

Los óxidos de alquileo empleados para la preparación de los poliéteroles C) corresponden a los óxidos de alquileo descritos más arriba. Los poliéter polioles C) comprenden preferiblemente unidades de óxido de etileno y óxido de propileno, los poliéteroles C) se seleccionan más preferiblemente de productos de reacción de aminas, alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos con óxido de etileno y óxido de propileno y los poliéteroles C) se seleccionan de manera especialmente preferida de los productos de reacción de etilendiamina, propilen-1,3-diamina, butilen-1,3-, -1,4-diamina, hexametilen-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5- , -1,6-diamina, fenilendiamina, tolilen-2,3-, -3,4-, -2,4-, -2,5-, -2,6-diamina y 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-diaminodifenilmetano, glicerol, trimetilolpropano, monopropilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol o mezclas de los mismos con óxido de etileno y óxido de propileno.

60

Los polioles de poliéter B) y C) utilizados según la invención se pueden preparar mediante procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica utilizando hidróxidos de metales alcalinos, como, por ejemplo, hidróxido de sodio o potasio, o alcóxidos de metales alcalinos, como, por ejemplo, , metóxido de sodio, metóxido de sodio o potasio o isopropóxido de potasio, como catalizadores o por polimerización catiónica utilizando ácidos de Lewis, tales como

65

pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro, inter alia, o tierra de batán, como catalizadores, a partir de uno o más óxidos de alquileo que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo. La preparación puede efectuarse igualmente mediante catálisis de imidazol o utilizando trimetilamina o N,N-dimetilciclohexilamina.

5 En general, la proporción de los polioles de poliéter C) en el componente de poliol P) es de > 0% a 30% en peso, preferiblemente de 1% a 25% en peso, de manera particularmente preferida de 2% a 20% en peso, con respecto al total cantidad de componentes A) a G1) del componente de poliol P).

Poliéter éster polioles D)

10

El componente de poliol P) contiene uno o varios polioles de poliéter éster D) con un índice de OH de 380 a 480 mg KOH/g, preferentemente de 390 a 440 mg KOH/g, de forma especialmente preferente de 410 a 430 mg KOH/g.

15

Además, el contenido de ácidos grasos en los polioles de poliéter éster D) es de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, de manera particularmente preferida de 10 a 15% en peso, con respecto al peso total del poliéter éster polioles D).

20

El poliéter éster poliol D) tiene preferiblemente una funcionalidad en el rango de 3,0 a 5,0, preferiblemente una funcionalidad en el rango de 3,2 a 5,0, más preferiblemente de 3,4 a 4,8, aún más preferiblemente de 4,0 a 4,7 y especialmente preferiblemente de 4,2 a 4,6.

25

Los polioles de poliéter éster D) se seleccionan de productos de reacción de uno o más compuestos iniciadores que contienen grupos hidroxilo, uno o más ácidos grasos, monoésteres de ácidos grasos o mezclas de los mismos y uno o más óxidos de alquileo de C₂-C₄. Los compuestos iniciadores que contienen grupos hidroxilo se seleccionan preferiblemente de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos.

30

Los compuestos iniciadores que contienen grupos hidroxilo preferidos se seleccionan del grupo que consiste en: azúcares y alcoholes de azúcar como glucosa, manitol, sacarosa y sorbitol, fenoles polihídricos, resoles, como por ejemplo productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído, alcoholes polihídricos como trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol y glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol y productos de condensación de los mismos tales como dietilenglicoles y polipropilenglicoles, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y agua.

35

Compuestos iniciadores particularmente preferidos son azúcares y alcoholes de azúcar como sacarosa y sorbitol, glicerina y mezclas de los azúcares y/o alcoholes de azúcar mencionados anteriormente con glicerina, agua y/o glicoles, como por ejemplo dietilenglicol y/o dipropilenglicol. Se da una preferencia muy particular a las mezclas de sacarosa y al menos un compuesto, preferiblemente uno, seleccionado entre: glicerol, dietilenglicol y dipropilenglicol. Se da una preferencia muy particular a una mezcla de sacarosa y glicerol.

40

En general, el ácido graso o el monoéster de ácido graso se selecciona del grupo que consiste en ácidos grasos polihidroxilados, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido vaccénico, ácido petroselénico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico. Los monoésteres de ácidos grasos preferidos son los ésteres metílicos de ácidos grasos. Los ácidos grasos preferidos son ácido esteárico, ácido palmítico, ácido linolénico y especialmente ácido oleico, monoésteres de los mismos, preferiblemente ésteres metílicos de los mismos y mezclas de los mismos. Los ácidos grasos se pueden usar como ácidos grasos puros o ésteres de ácidos grasos. Se utilizan preferentemente como ésteres de ácidos grasos. Se da una preferencia muy particular al uso de ésteres metílicos de ácidos grasos, como por ejemplo biodiésel u oleato de metilo.

50

Por "biodiésel" se entiende los ésteres metílicos de ácidos grasos basados en la norma EN 14214 de 2010. Los principales constituyentes del biodiésel, generalmente obtenido a partir de aceite de colza, aceite de soja o aceite de palma, son ésteres metílicos de ácidos grasos saturados C₁₆ a C₁₈ y ésteres metílicos de ácidos grasos monoinsaturados o poliinsaturados C₁₈, como el ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico.

55

Los óxidos de alquileo adecuados con 2 a 4 átomos de carbono son, por ejemplo, óxido de etileno, tetrahydrofurano, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, en sucesión alterna o en forma de mezclas. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, se prefieren especialmente mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno con > 50% en peso de óxido de propileno y se prefieren muy especialmente óxido de propileno puro.

60

En una realización preferida, el catalizador de alcoxilación utilizado es una amina, preferiblemente dimetiletanolamina o imidazol; se da preferencia particular al imidazol.

65

Poliéter éster polioles D) adecuados se seleccionan de productos de reacción de

di) 20% a 35% en peso de uno o más compuestos iniciadores que contienen grupos hidroxilo;

dii) 5% a 25% en peso, preferiblemente 10% a 20% en peso, particularmente preferiblemente 10% a 15% en peso de uno o más ácidos grasos, monoésteres de ácidos grasos o mezclas de los mismos, diiii) del 50% al 65% en peso de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, referido al peso total de los poliéter éster polioles D).

La proporción de compuestos iniciadores di) en los polioles de poliéter éster D) empleados según la invención es generalmente de 20 a 35% en peso, preferiblemente de 22 a 32% en peso, de manera particularmente preferida de 24 a 30% en peso, muy particularmente preferentemente del 24 al 29% en peso, referido al peso total de los poliéter éster polioles D).

La proporción de ácido graso o de los monoésteres de ácido graso dii) en los polioles de poliéter éster D) empleados según la invención es generalmente preferiblemente de 10 a 20% en peso, de manera particularmente preferida de 10 a 15% en peso, con respecto al peso de los poliéter éster polioles D).

La proporción de óxidos de alquileo diiii) en los poliéter éster polioles D) empleados según la invención es generalmente del 50 al 65% en peso, preferentemente del 52 al 62% en peso, de forma especialmente preferente del 55 al 61% en peso, muy especialmente preferentemente del 57 al 60% en peso, referido al peso de los poliéter éster polioles D).

En general, la proporción de polioles de poliéter éster D) es de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 7 a 75% en peso, más preferiblemente de 9 a 65% en peso, de manera particularmente preferida de 11 a 60% en peso, basado en el peso total de los componentes A) a G1) del componente de polioliol P).

Catalizadores E)

El componente de polioliol P) según la invención puede contener al menos un catalizador E).

Los catalizadores E) usados son especialmente compuestos que aceleran mucho la reacción de los poliéter polioles A), B) y C) y poliéter éster polioles D) presentes en el componente de polioliol P) con los di- y/o poliisocianatos PI orgánicos, opcionalmente modificados según el proceso según la invención a continuación.

Los catalizadores básicos de poliuretano se pueden usar convenientemente como catalizadores E), por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, bis(2-dimetilaminoetil) éter, bis(dimetilaminopropil)urea, N-metil- o N -etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N,N,N-tetrametilbutanodiamina, N,N,N,N-tetrametilhexano-1,6-diamina, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo[2.2.0]octano, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (Dabco), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno y compuestos de alcanolamina como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N"-tris(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo, N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina y trietilendiamina. Sin embargo, también son adecuadas las sales metálicas, como el cloruro de hierro (II), el cloruro de zinc, el octoato de plomo y preferiblemente las sales de estaño, como el dioctoato de estaño, el dietilhexanoato de estaño y el dilaurato de dibutylestaño.

Catalizadores útiles E) también incluyen: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metales alcalinos, como hidróxido de sodio y alcóxidos de metales alcalinos, tales como metóxido de sodio e isopropóxido de potasio, así como sales de metales alcalinos de ácidos, especialmente ácidos grasos de cadena larga que tienen de 10 a 20 átomos de carbono y opcionalmente grupos OH laterales.

Se da preferencia al uso de una mezcla de varios de los catalizadores E) antes mencionados. Se da preferencia particular al uso de una mezcla de catalizadores E) compuesta por: dimetilciclohexilamina E1), pentametildietilentriamina o bis(2-dimetilaminoetil)éter E2), tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina E3) y dimetilbencilamina E4).

Preferiblemente, en la mezcla de catalizadores antes mencionada que consta de los catalizadores E1) a E4), la proporción del catalizador E1) es del 20% al 60% en peso, la proporción del catalizador E2) es del 10% al 50% en peso, la proporción del catalizador E3) es del 10% al 40% en peso y la proporción del catalizador E4) es del 20% al 50% en peso, donde la suma total de los catalizadores E1) a E4) es del 100% en peso.

Preferiblemente se utiliza de 1,0 a 5,5% en peso, especialmente de 1,0 a 5,0% en peso de uno o varios catalizadores E), referido al peso del componente polioliol P).

Si se usa un exceso de poliisocianato relativamente grande en la formación de espuma, los catalizadores útiles para la reacción de trimerización de los grupos NCO en exceso entre sí también incluyen: catalizadores formadores de grupos isocianurato, por ejemplo, sales de iones de amonio o sales de metales alcalinos, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR ignífugas que se emplean preferentemente en espumas rígidas industriales, por ejemplo, en la industria de la construcción como paneles aislantes o elementos sándwich.

Se pueden encontrar más detalles sobre los catalizadores mencionados en la literatura técnica, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch [Plastics Handbook], volumen VII, poliuretano [poliuretanos], Carl Hanser Verlag Munich, Viena, 1.^a, 2.^a y 3.^a ediciones, 1966, 1983 y 1993.

5 Componente F)

El componente de poliol P) de acuerdo con la invención puede contener uno o más componentes F) seleccionados de coadyuvantes y aditivos.

10 Los auxiliares y aditivos F) del componente de poliol P) son, por ejemplo, sustancias tensioactivas como emulsionantes, estabilizadores de espuma y reguladores de células.

15 Las sustancias tensioactivas útiles incluyen, por ejemplo, compuestos que sirven para ayudar a la homogeneización de los materiales de partida y que también pueden ser adecuados para regular la estructura celular de los plásticos. Se pueden citar, por ejemplo, emulsionantes, como sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos y sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo alcalinos sales metálicas o amónicas de ácido dodecilbenceno- o dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como copolímeros de siloxano-oxialquileno y otros organopolisiloxanos, alquiflenoles etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o ésteres ricinoleicos, aceite rojo de pavo y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Se da preferencia particular a los estabilizadores de silicona.

20 Como aditivo se prefiere especialmente el dipropilenglicol (DPG).

25 Como otro componente F), el componente de poliol P) comprende preferentemente uno o varios estabilizadores de espuma, especialmente estabilizadores de espuma que contienen silicona, como copolímeros de siloxano-oxialquileno y otros organopolisiloxanos.

30 Los estabilizadores de espuma antes mencionados se emplean preferentemente en cantidades de 0,5 a 4,5% en peso, de manera especialmente preferente de 1 a 3,5% en peso, referido al peso del componente de poliol P).

35 Se pueden encontrar más detalles sobre los auxiliares y aditivos mencionados anteriormente y otros adecuados en la literatura técnica, por ejemplo, en la monografía de JH Saunders y K.C. Frisch, "High Polymers", Volumen XVI, Poliuretanos, Partes 1 y 2, Interscience Publishers, 1962 y 1964, o en el Kunststoff-Handbuch [Manual de plásticos], Polyurethane [Polyurethanes], Volumen VII, Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1.^a y 2.^a ediciones, 1966 y 1983.

40 El componente de poliol P) puede contener además uno o varios agentes de expansión elegidos entre los agentes de expansión químicos G1) y los agentes de expansión físicos G2). El componente de poliol P) comprende preferiblemente al menos un agente de expansión seleccionado entre los agentes de expansión químicos G1) y los agentes de expansión físicos G2), y el componente de poliol P) comprende de manera particularmente preferida al menos un agente de expansión químico G1) y al menos un agente de expansión físico G2).

45 El componente de poliol P) según la invención contiene preferentemente del 1 al 20,0% en peso, de forma especialmente preferente del 1,2 al 5,0% en peso, muy especialmente preferente del 1,5 al 3,0% en peso de un propulsor químico G1), basado en la cantidad total de los componentes A) a G1).

50 El componente de poliol P) según la invención contiene preferentemente del 1 al 40,0% en peso, de forma especialmente preferente del 3 al 30,0% en peso, muy especialmente preferente del 9,0 al 17,0% en peso de un agente de expansión físico G2), basado en la cantidad total de los componentes A) a G1). Se da preferencia a los hidrocarburos y se da preferencia particular a los isómeros de pentano acíclicos y/o ciclopentano, o mezclas de los mismos.

55 Según una forma de realización, el componente de poliol P) según la invención comprende al menos un agente de expansión químico G1) y al menos un agente de expansión físico G2) en los intervalos de concentración mencionados anteriormente.

Los agentes de expansión físicos G2) adecuados que se pueden usar son en general todos los hidrocarburos conocidos por los expertos en la técnica como agentes de expansión, por ejemplo, alquenos no halogenados y halogenados, preferiblemente fluorados.

60 De acuerdo con una realización, se hace uso de fluoroalquenos C₂ a C₆, particularmente preferiblemente fluoroalquenos C₃ a C₅.

65 Ejemplos particularmente preferidos de alquenos fluorados que son adecuados de acuerdo con la invención son propenos, butenos, pentenos y hexenos que tienen de 3 a 6 sustituyentes de flúor, donde pueden estar presentes otros sustituyentes como cloro, por ejemplo, tetrafluoropropenos, fluorocloropropenos, por ejemplo trifluoromonocloropropenos, pentafluoropropenos, fluoroclorobutenos, hexafluorobutenos o mezclas de los mismos.

Los alquenos fluorados que son particularmente preferidos de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo que consiste en cis- o trans-1,1,1,3-tetrafluoropropeno, 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno, en forma cis o trans, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno, 1-bromopentafluoropropeno, 2-bromopentafluoropropeno, 3-bromopentafluoropropeno, 1,1,2,3,3,4,4-heptafluoro-1-buteno, 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoro-1-penteno, 1-bromo-2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 2-bromo-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 3-bromo-1,1,3,3-tetrafluoropropeno, 2-bromo-3,3,3-trifluoropropeno, (E)-1-bromo-3,3,3-trifluoropropeno, 3,3,3-trifluoro-2-(trifluorometil)propeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1-trifluoro-2-buteno, (E)- 2,3,3,3-tetrafluoro-1-cloroprop-1-eno, (Z)-2,3,3,3-tetrafluoro-1-cloroprop-1-eno y mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra forma de realización, no se utilizan hidrocarburos halogenados como agentes de expansión físicos G2).

Preferentemente se emplean como propulsores físicos G2) isómeros de pentano acíclicos y/o ciclopentano, especialmente ciclopentano. Se da preferencia al uso de isómeros de pentano acíclicos y/o ciclopentano en el rango de 9% a 17% en peso, referido a la cantidad total de los componentes A) a G1). Se da preferencia al ciclopentano y mezclas de isopentano con ciclopentano que tienen un contenido de al menos 70% en peso de ciclopentano, y se da preferencia particular al uso de ciclopentano que tiene una pureza de al menos 90% en peso, especialmente de al menos 95% en peso.

Preferentemente se utiliza agua como agente de expansión químico G1). De manera especialmente preferente se emplea agua en una concentración de 1,5% a 3% en peso, referido a la cantidad total de los componentes A) a G1).

El componente de polioliol P) consiste preferentemente en:

- a) 0% a 70% en peso de uno o más poliéter polioles A) con un índice de OH en el rango de 300 a 520 mg KOH/g y seleccionados de productos de reacción de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo;
- b) de 0% a <5% en peso de uno o varios poliéter polioles B) con un índice de OH en el intervalo de 320 a 500 mg KOH/g se selecciona de los productos de reacción de diaminas aromáticas con óxidos de alquileo;
- c) > 0% a 30% en peso de uno o varios poliéter polioles C) con un índice de OH en el intervalo de 100 a 240 mg KOH/g y seleccionados entre productos de reacción de aminas, alcoholes polivalentes o mezclas de los mismos con óxidos de alquileo;
- d) del 5% al 80% en peso de uno o varios poliéter éster polioles D) con un índice de OH de 380 a 480 mg KOH/g y un contenido en ácidos grasos del 5% al 25% en peso, referido a los poliéter éster polioles D);
- e) opcionalmente uno o más catalizadores E);
- f) opcionalmente uno o más componentes F) seleccionados de auxiliares y aditivos;
- g) opcionalmente uno o más agentes de expansión seleccionados entre agentes de expansión químicos G1) y agentes de expansión físicos G2);

donde las cifras de concentración en% en peso para A) a D) se basan en la cantidad total de componentes A) a G1) del componente de polioliol P).

Se prefieren especialmente los componentes de polioliol P) descritos anteriormente, donde el poliéter polioliol A) tiene una funcionalidad de 5,7 a 6,5 y el poliéter polioliol B) está presente en una cantidad de 18% a 40% en peso. A partir de estos componentes de polioles P) se pueden producir espumas rígidas de poliuretano con una desmoldeabilidad especialmente buena y al mismo tiempo una buena adherencia y aislamiento térmico.

La invención también se refiere a un proceso para producir espumas rígidas de poliuretano por reacción

- I) di- o poliisocianatos PI) orgánicos u orgánicos modificados o sus mezclas con
- II) un componente de polioliol P) según la invención.

El componente de polioliol P) empleado para la reacción con los di- o poliisocianatos orgánicos PI) comprende preferiblemente al menos un agente de expansión seleccionado entre los agentes de expansión químicos G1) y los agentes de expansión físicos G2). El componente de polioliol P) empleado para la reacción con los di- o poliisocianatos PI) también contiene preferiblemente uno o más catalizadores E), y el componente de polioliol P) contiene de manera muy particularmente preferida al menos un agente de expansión seleccionado entre los agentes de expansión químicos G1) y agentes de expansión físicos G2) y al menos un catalizador E).

Di- o poliisocianatos PI)

Entre los posibles diisocianatos o poliisocianatos orgánicos PI) se incluyen los isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente los aromáticos polifuncionales conocidos per se. Los diisocianatos o poliisocianatos orgánicos pueden modificarse opcionalmente.

Los ejemplos específicos incluyen: Diisocianatos de alquileo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en el radical

alquileo, tales como 1,12-diisocianato de dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y preferiblemente hexametileno 1,6-diisocianato; diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexano 1,3- y 1,4-diisocianato y también cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), hexahidrotolileno 2,4- y 2,6-diisocianato y también las correspondientes mezclas de isómeros, dicitolilmetano 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diisocianato y también las correspondientes mezclas de isómeros, y preferiblemente diisocianatos y poliisocianatos aromáticos tales como, por ejemplo, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolileno y las mezclas de isómeros correspondientes, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano y las mezclas de isómeros correspondientes, mezclas de difenilmetano 4,4'- y 2,2'-diisocianatos, polifenilpolimetileno poliisocianatos, mezclas de difenilmetano 2,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos y polifenilpolimetileno poliisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolileno. Los diisocianatos o poliisocianatos orgánicos pueden usarse individualmente o en forma de sus mezclas.

Los poliisocianatos preferidos son tolilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y especialmente mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetileno poliisocianatos (MDI polimérico o PMDI).

Frecuentemente también se hace uso de isocianatos polifuncionales modificados, es decir, productos que se obtienen por reacción química de poliisocianatos orgánicos. Como ejemplos se pueden mencionar poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Se da una preferencia muy particular al empleo de MDI polimérico para la producción de las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con la invención, por ejemplo, Lupranat® M20 de BASF SE.

Para producir las espumas rígidas de poliuretano según la invención se hacen reaccionar los di- y/o poliisocianatos orgánicos (PI) modificados opcionalmente y el componente de polioliol (P) según la invención que contienen un agente de expansión en cantidades tales que el índice de isocianato es de 70 a 300, preferiblemente 90 a 200, particularmente preferiblemente 100 a 150.

Las espumas rígidas de poliuretano se fabrican ventajosamente por el proceso one-shot, por ejemplo mediante la técnica de alta o baja presión, en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo moldes metálicos. También es habitual aplicar la mezcla de reacción de forma continua a líneas transportadoras adecuadas para crear paneles.

Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 10 a 30°C, preferiblemente de 15 a 30°C y en particular de 15 a 25°C, y se introducen en el molde abierto u, opcionalmente a presión elevada, en el molde cerrado. La mezcla se efectúa habitualmente en un cabezal mezclador de alta presión. La temperatura del molde es ventajosamente de 30 a 70°C, preferiblemente de 40 a 60°C.

La invención también se refiere a una espuma rígida de poliuretano obtenible mediante el procedimiento según la invención.

La invención también se refiere al uso del componente de polioliol (P) según la invención para la producción de espumas rígidas de poliuretano.

La invención también se refiere al uso de la espuma rígida de poliuretano producida por el procedimiento según la invención para aplicaciones de aislamiento y refrigeración, especialmente en frigoríficos, aparatos de refrigeración comercial, arcones congeladores, acumuladores de agua caliente y calderas.

Todas las realizaciones enumeradas anteriormente y las realizaciones preferidas preferiblemente se pueden combinar libremente entre sí, a menos que el contexto vaya explícitamente en contra de esto.

Las expresiones "que comprende" y "comprende" preferiblemente también abarcan las expresiones "consistiendo", "que consiste en" o "consiste en".

La invención se ilustra con más detalle mediante los siguientes **ejemplos** sin limitar la invención.

55 Ejemplos

I. Métodos de medición:

Medición del índice de hidroxilo:

60 Los índices de hidroxilo se determinan según DIN 53240 (1971-12).

Determinación de la viscosidad:

65 La viscosidad de los polioles se determina, a menos que se especifique lo contrario, a 25 °C según DIN EN ISO 3219 (1994) utilizando un Haake Viscotester 550 con geometría de medición de placa/cono (PK100) utilizando el cono PK 1 1°

(diámetro: 28 mm; ángulo del cono: 1°) a una velocidad de corte de 40 1/s.

Determinación de la solubilidad del pentano:

5 Una buena solubilidad en pentano del componente de polioliol en un amplio rango de temperatura hasta la temperatura más baja posible (solubilidad en pentano hasta 5 °C) es de gran importancia en la industria de procesamiento: se puede garantizar una buena estabilidad de almacenamiento del componente de polioliol en diferentes condiciones climáticas como resultado. Para evaluar la solubilidad del pentano (como estabilidad del componente de polioliol PK con el agente de expansión), el componente de polioliol P se mezcla con la cantidad de agente de expansión física G2) especificada en los ejemplos (agitador Vollrath, 1500 revoluciones/min, 2 min. tiempo de agitación), se coloca en un recipiente de vidrio con tapa de rosca y se sella. Después de que las burbujas de gas hayan escapado por completo, la claridad de la muestra se prueba primero a temperatura ambiente. Si la muestra es clara, se enfría posteriormente en un baño de agua en pasos de 1 °C y se analiza la claridad 30 minutos después de alcanzar la temperatura establecida. La temperatura dada en las tablas 1 y 2 corresponde a la temperatura por encima de la cual la mezcla todavía era clara.

15

Determinación del rendimiento de desmoldeo:

Un buen rendimiento de desmoldeo es de sumo interés en la industria de transformación, ya que de este modo se reducen los tiempos de elaboración en relación con la espuma empleada. Por lo tanto, la productividad aumenta y, por lo tanto, los costos pueden reducirse de esta manera. El buen rendimiento de desmoldeo está determinado por la post-expansión de la espuma rígida de PU curada. Es deseable una post-expansión lo más baja posible dentro de un tiempo de curado lo más corto posible para los componentes empleados dentro del molde, ya que como resultado se permite un desmoldeo más rápido. El rendimiento de desmoldeo se determina midiendo la post-expansión de los cuerpos de espuma producidos con un molde de caja de dimensiones 700 x 400 x 90 mm a una temperatura de molde de 45±2°C dependiendo del tiempo de desmoldeo y el grado de sobreembalaje (OP, correspondiente a la relación de la densidad aparente total/densidad mínima de llenado y la descripción de la cantidad, en porcentaje, de materiales de partida añadidos adicionales que realmente se necesitarían para llenar exactamente el molde con una espuma rígida de PU. Los ejemplos experimentales descritos en este documento se realizaron con una OP del 17,5%). La post-expansión se determina midiendo la altura de los cuboides de espuma después de 24 h.

20

25

30

Hora de la crema:

El tiempo desde el comienzo de la mezcla de la mezcla de reacción hasta el comienzo de la expansión de la espuma.

35

Tiempo de fraguado (tiempo de gel/tiempo de fibra)

Tiempo desde el inicio de la mezcla de la mezcla de reacción hasta el momento en que es posible estirar hilos en contacto con la espuma (por ejemplo, con una varilla de madera). Este punto representa así la transición de un estado líquido a un estado sólido.

40

Densidad de relleno mínima para un componente / densidad de elevación libre:

La densidad mínima de llenado se determina introduciendo, en un molde de dimensiones 2000 x 200 x 50 mm a una temperatura del molde de 45±2°C, una cantidad de mezcla de reacción de poliuretano suficiente para que la espuma llene exactamente el molde sin entrar en contacto con el final del molde. Se mide la longitud de la ruta de flujo y se calcula la densidad de llenado mínima según MFD (por sus siglas en inglés) = $(m \cdot L / (V \cdot s))$, donde m = masa, L = longitud del molde, s = ruta de flujo y V = volumen del molde. La densidad de aumento libre se determina espumando la mezcla de reacción de poliuretano en una bolsa de plástico a temperatura ambiente. La densidad se determina en un cubo retirado del centro de la bolsa de plástico espumado.

45

50

Determinación de la fluidez:

La fluidez se da como factor de flujo = (densidad de llenado mínima/densidad de elevación libre).

55

Adhesión:

Se extrae una muestra de ensayo de la muestra. Esto corresponde a los primeros 50 cm de la moldura de lanza, vistos desde el bebedero, con un grado de sobreembalaje del 14,5%. La hoja de aluminio se corta, por medio de una plantilla, en el lado superior a lo largo de un ancho de 56 mm y una longitud de 200 mm, y se levanta una lengüeta de aproximadamente 50 mm de la espuma. Este se sujeta al portamuestras de una máquina de ensayo universal. La medición comienza cuando se alcanza el tiempo de prueba. La fuerza medida para despegar el papel de aluminio de la espuma se expresa en newtons. Los valores de adherencia que pretenden compararse con otras formulaciones de espuma deben medirse en las mismas condiciones de formación de espuma y de prueba. Para ensayar el límite de adhesión de la hoja de recubrimiento a la espuma, se baja la temperatura del molde en pasos de 5°C, se espuma la muestra y se mide la adhesión a la misma. El límite de adhesión se alcanza cuando la capa de recubrimiento se separa de la espuma ya al desmoldar la muestra.

60

65

Conductividad térmica:

La conductividad térmica se determina utilizando un aparato Taurus TCA300 DTX a una temperatura media de 10°C. Para la producción de la muestra de ensayo, la mezcla de reacción de poliuretano se introduce en un molde de dimensiones 2000 x 200 x 50 mm (grado de sobreembalaje del 15%) y se desmolda después de 5 min. Después de un almacenamiento de 24 horas en condiciones climáticas estándar, se cortan del centro una pluralidad de cuboides de espuma (posiciones 10, 900 y 1700 mm con respecto al inicio de la lanza) de dimensiones 200 x 200 x 50 mm. Posteriormente, se retiran los lados superior e inferior para obtener muestras de ensayo de dimensiones 200 x 200 x 30 mm.

Esfuerzo de compresión:

El esfuerzo de compresión se determina según DIN ISO 844 EN DE (2014-11).

II. Preparación de los polioles:

Poliéter polioles A y A1):

Un reactor a presión equipado con agitador, camisa de calentamiento y enfriamiento, dispositivos dosificadores para sustancias sólidas y líquidas y óxidos de alquileno y también dispositivos para inertización de nitrógeno y un sistema de vacío se llenó con glicerol, sacarosa, imidazol sólido y polioliol A con un poliéter polioliol basado en sacarosa, glicerol y óxido de propileno (producto de propoxilación de una mezcla de glicerol y sacarosa; peso molecular 488 g/mol, funcionalidad 4.3, es a). Posteriormente, se efectuó la inertización (con agitación) varias veces y se aumentó la temperatura a 120°C. La mezcla se hizo reaccionar a 120°C con óxido de propileno. La post-reacción de 2 horas tuvo lugar a 120°C. A continuación, la muestra se destiló en una corriente de nitrógeno.

Ejemplo de cálculo de la funcionalidad a base de poliéter polioliol A) 12,3 kg de glicerol, 90,70 kg de sacarosa, 0,34 kg de imidazol sólido y 29,00 kg del poliéter polioliol a base de sacarosa, glicerol y óxido de propileno (peso molecular 488 g/mol, funcionalidad 4.3) se hicieron reaccionar con 256,3 kg de óxido de propileno y se obtuvieron 372 kg de producto con los siguientes parámetros:

Número de OH: 429 mg KOH/g
Viscosidad (25°C): 34 600 mPas

Cálculo de la funcionalidad del iniciador:

Glicerol (funcionalidad 3): $12\,300\text{ g} / 92,09\text{ g/mol} = 132,4\text{ mol}$
Sacarosa (funcionalidad 8): $90\,700\text{ g} / 342,3\text{ g/mol} = 246,97\text{ mol}$
Imidazol (funcionalidad 1): $340\text{ g} / 68,08\text{ g/mol} = 5,0\text{ mol}$
Poliéter polioliol (funcionalidad 4,3): $29\,000\text{ g} / 488\text{ g/mol} = 59,4\text{ mol}$
Funcionalidad de inicio: $(132,4\text{ mol} \cdot 3 + 246,97\text{ mol} \cdot 8 + 5,0\text{ mol} \cdot 1 + 59,4\text{ mol} \cdot 4,3) / (132,4\text{ mol} + 246,97\text{ mol} + 5,0\text{ mol} + 59,40\text{ mol}) = 6,0$

Composición (porcentaje en masa):

Sacarosa 23,3%
Glicerol 3,2%
Poliéter polioliol 7,5%
Óxido de propileno 66,0%

Poliéter polioliol B):

Un reactor a presión equipado con agitador, camisa de calentamiento y enfriamiento, dispositivos dosificadores para sustancias sólidas y líquidas y óxidos de alquileno y también dispositivos para inertización de nitrógeno y un sistema de vacío se calentó a 80°C y se inertizó repetidamente. Se cargó el reactor con toluenodiamina y se puso en marcha el agitador. Posteriormente, el reactor se inertizó una vez más y la temperatura se aumentó a 130 °C, y se dosificó óxido de propileno. Después de 2 h de reacción hasta completarse, la temperatura se redujo a 100 °C y se añadió dimetilatanolamina. El intermedio se hizo reaccionar con más óxido de propileno. La post-reacción transcurrió durante 2 horas a 130°C. A continuación, la muestra se destiló en una corriente de nitrógeno.

Poliéter polioliol C):

Un reactor a presión equipado con agitador, camisa de calentamiento y enfriamiento, dispositivos dosificadores para sustancias sólidas y líquidas y óxidos de alquileno y también dispositivos para inertización de nitrógeno y un sistema de vacío se calentó a 80°C y se inertizó repetidamente. Se añadió toluenodiamina vecinal y el reactor se inertizó repetidamente. La temperatura se aumentó a 130°C y la mezcla se mezcló a esta temperatura con una mezcla de óxido

de etileno y óxido de propileno (EO:PO = 1:15). Después de una reacción de 2 h hasta completarse, se añadió una solución acuosa de KOH al 50% (porcentaje en masa). Esto fue seguido por una fase de vacío de 1 h y luego se dosificó una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno (EO:PO = 1:15) a 130°C. Después de una reacción de 3 h hasta completarse, la muestra se eliminó en una corriente de nitrógeno.

5

Poliéter polioliol C1):

Un reactor a presión equipado con agitador, camisa de calentamiento y enfriamiento, dispositivos dosificadores para sustancias sólidas y líquidas y óxidos de alquileno y también dispositivos para inertización de nitrógeno y un sistema de vacío se calentó a 80°C y se inertizó repetidamente. Posteriormente, se añadieron trimetilolpropano y una solución de KOH (50%, acuosa). Luego se aumentó la temperatura a 130°C y se llevó a cabo una operación de secado inicial a 1000 Pa (10 mbar) durante 2 h. Posteriormente, se dosificó óxido de propileno a 130°C. Después de una reacción de 3 h hasta completarse, la muestra se eliminó en una corriente de nitrógeno.

10

15 Poliéster éter polioliol D):

Un reactor a presión equipado con agitador, camisa de calentamiento y enfriamiento, dispositivos dosificadores para sustancias sólidas y líquidas y óxidos de alquileno y también dispositivos para inertización de nitrógeno y un sistema de vacío se calentó a 80°C y se inertizó repetidamente. El glicerol, la solución acuosa de imidazol (50% por ciento en peso), la sacarosa y el biodiésel (biodiésel según la norma EN 14214, 2010) se cargaron inicialmente a 25 °C. A continuación, se inertizó tres veces con nitrógeno. El tanque se calentó a 130°C y se dosificó óxido de propileno. Después de una reacción de 3 h hasta completarse, el reactor se evacuó durante 60 minutos a vacío completo a 100°C y luego se enfrió a 25°C.

20

25 III. Materias primas

Los polioles A) a D) se prepararon como se describe anteriormente.

30	Poliol A):	Poliéter polioliol a base de sacarosa, glicerol y óxido de propileno (PO) con un índice de OH de 429 mg KOH/g; funcionalidad: 6,0
	Poliol A1):	Poliéter polioliol a base de sacarosa, glicerol y PO con un índice de OH de 450 mg KOH/g; funcionalidad: 5,1
	Poliol B):	Poliéter polioliol a base de vic-TDA y PO con un índice de OH de 399 mg KOH/g; funcionalidad: 3,9*
35	Poliol C):	Poliéter polioliol a base de vic-TDA, óxido de etileno (EO) y PO con un índice de OH de 160 mg KOH/g; funcionalidad: 3,9*
	Poliol C1):	Poliéter polioliol a base de trimetilolpropano, PO con un índice de OH de 160 mg KOH/g; funcionalidad: 2,9**
	Poliol D):	Poliéster éter polioliol a base de sacarosa, glicerol, PO y biodiésel, índice OH 420 mg KOH/g; funcionalidad: 4,5

40 * La funcionalidad de los polioles B y C es < 4,0 debido a la presencia de pequeñas cantidades de agua que se añadieron mediante la adición del catalizador (solución acuosa de KOH) al TDA iniciador.

** La funcionalidad del polioliol C1 es < 3,0 debido a la presencia de pequeñas cantidades de agua que se añadieron mediante la adición del catalizador (solución acuosa de KOH) al iniciador trimetilolpropano.

45 Mezcla de catalizadores E) compuesta por:

Catalizador E1): Dimetilciclohexilamina

Catalizador E2): Pentametildietilentriamina o bis(2-dimetilaminoetil) éter

50 Catalizador E3): Tris(dimetilaminopropil)hexahidro-1,3,5-triazina

Catalizador E4): Dimetilbencilamina

Estabilizador F):

55 Estabilizador de espuma que contiene silicona, Tegostab® B8474 y/o Tegostab® B8491 o Tegostab® 84204 o Tegostab 84214® de Evonik

Ciclopentano 95 (CP 95): Ciclopentano con una pureza del 95%

60 Mezcla E-F-G-1 de mezcla de catalizadores E), otros componentes F) y agentes de expansión químicos G1) compuesta por:

2,5% en peso de la mezcla de catalizadores E),

3,0% en peso de estabilizador de espuma y

2,5% en peso de H₂O,

65 donde los% en peso se basan en el peso total de los componentes de polioliol A) a D) más E-F-G-1.

ES 2 951 023 T3

Mezcla E-F-G-2 de mezcla de catalizadores E), otros componentes F) y agentes de expansión químicos G1) compuesta por:

1,5% en peso de la mezcla de catalizadores E),
2,0% en peso de carbonato de propileno,
3,0% en peso de estabilizador de espuma y 2,5% en peso de H₂O,
donde los% en peso se basan en el peso total de los componentes de polioliol A) a D) más E-F-G-2.

Además, a cada componente de polioliol se añadió adicionalmente un 13,5% en peso de ciclopentano 70 ó 95, basado en el peso total de los componentes de polioliol A) a D) más E-F-G-1 o E-F-G-2. En el caso de la versión ciclopentano 95, se adicionaron 14,5 partes del agente espumante (ciclopentano 95) como variante a las formulaciones a base de E-F-G-1 con el fin de ajustar la densidad.

Isocianato:

MDI polimérico con un contenido de NCO del 31,5% en peso (Lupranat® M20)

IV. Espumas PU rígidas

Los componentes de polioliol P) se prepararon a partir de las materias primas antes mencionadas, a cuyos componentes se añadió un agente de expansión físico antes de la formación de espuma. Por medio de un Puromat® PU 30/80 IQ de alta presión (Elastogran GmbH) con una velocidad de descarga de 250 g/s, los componentes de polioliol P) mezclados con el agente de expansión físico se mezclaron cada uno con la cantidad requerida del isocianato especificado, de modo que se logró el índice de isocianato deseado.

La mezcla de reacción se inyectó en moldes ajustados a una temperatura de 40°C y con unas dimensiones de 2000 mm x 200 mm x 50 mm o 400 mm x 700 mm x 90 mm, y se dejó que formase espuma en ellos. El grado de sobreembalaje fue del 17,5%, es decir, se utilizó un 17,5% más de mezcla de reacción de la que habría sido necesaria para llenar completamente el molde con espuma.

El tiempo de crema, el tiempo de fraguado y la densidad de crecimiento libre se determinaron mediante mezcla mecánica a alta presión (mediante un Puromat® PU 30/80 IQ de alta presión) e introducción en una bolsa de PE. En este caso, se insertan 900 g * 100 g de material en la bolsa de PE (diámetro * 30 cm). El tiempo de crema se define como el período de tiempo entre el inicio de la inserción y el inicio de la expansión de volumen de la mezcla de reacción. El tiempo de fraguado es el período de tiempo entre el comienzo de la inserción y el momento a partir del cual se pueden extraer hilos de la mezcla de reacción, por ejemplo, por medio de una tira de espuma. Si no es posible un procesamiento mecánico (p. ej. debido a falta de homogeneidad en el componente de polioliol), el tiempo de crema, el tiempo de fraguado y la densidad de espuma libre se determinaron por medio de una prueba de vaso de precipitados mediante espumado manual. Los componentes en este caso se ajustan a una temperatura de 20 ± 0,5°C. El componente de polioliol se cargó inicialmente en el vaso de papel correspondiente, se pesó el componente de isocianato y se agitó la mezcla de reacción. El cronómetro se pone en marcha al comienzo de la agitación. El tiempo de crema se define aquí como el período de tiempo entre el comienzo de la agitación y el comienzo de la expansión del volumen de la mezcla de reacción mediante la formación de espuma. El tiempo de fraguado (tiempo de fibra) corresponde al tiempo desde el comienzo de la mezcla hasta el momento en el proceso de reacción donde se pueden extraer hilos de la composición de espuma usando una barra de vidrio. Para determinar la densidad de elevación libre en una prueba de copa, la cabeza de la espuma se corta después de que la espuma se haya curado. El corte se realiza perpendicularmente a la dirección de subida en el borde de la copa de prueba, con el resultado de que la cara de corte de espuma y el borde superior de la copa de prueba se encuentran en un plano. Se pesa el contenido de la copa y se calcula la densidad de subida libre.

La Tabla 1 muestra los componentes de polioliol P) utilizados y los resultados de medición para las espumas de PU rígidas producidas a partir de ellos (grado de sobreembalaje OP de las espumas moldeadas: 17,5%). Los ejemplos B1 a B5 son ejemplos inventivos, los ejemplos C1 a C3 son ejemplos comparativos.

Tabla 1

Componente // Propiedad	B1	B2	B3	C1	B4	C2	B5	C3
Polioliol A [% en peso]	52	52	52	52			44	44
Polioliol A1 [% en peso]					52	52		
Polioliol B [% en peso]			3	30		30		12
Polioliol C [% en peso]	10		10	10	10	10	12	12
Polioliol C1 [% en peso]		10						

ES 2 951 023 T3

Componente // Propiedad	B1	B2	B3	C1	B4	C2	B5	C3
Poliol D [% en peso]	30	30	27		30		37	25
Componente E-F-G-1 [% en peso]	8	8	8	8	8	8		
Componente E-F-G-2 [% en peso]							9	9
Suma [% en peso]	100	100	100	100	100	100	100	100
Ciclopentano 95 (CP 95)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
Índice NCO	120	120	120	120	120	120	124	124
Tiempo de crema [s]	4	4	4	4	4	4	6	6
Componente // Propiedad	B1	B2	B3	C1	B4	C2	B5	C3
Tiempo de fraguado [s]	43	42	43	41	41	44	59	62
Densidad de subida libre [g/l]	23,1	22,3	23,1	22,9	23,8	23,4	22,3	21,9
Densidad mínima de llenado [g/l]	30,8	29,3	30,8	30,9	31,2	31,4	30	29,7
Estabilidad de fase con ciclopentano [°C]	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Post-expansión después de 4 min [mm]	2,0	2,5	2,3	1,7	2,6	2,3	3,5	3,4
Post-expansión después de 5 min [mm]	1,2	1,6	1,6	0,9	1,7	1,2	2,3	2,0
Post-expansión después de 7 min [mm]	0,4	0,6	0,8	0,2	0,9	0,3	1,0	0,6
Esfuerzo de compresión [N/mm ²] a 34 g/L	0,155	0,151	0,152	0,157	0,148	0,163	0,143	0,140
Adhesión a 35 °C de temperatura del molde [N]	7,0	7,0	6,3	1,1	6,7	1,3	4,2	1,7
Conductividad térmica [mW/mK]	20,2	20,1	20,1	19,8	20,3	19,9	20,7	20,5

5

De los resultados resumidos en la tabla 1 se desprende que las espumas rígidas de PU producidas con los componentes de polioliol P según la invención presentan una combinación mejorada de propiedades ventajosas con respecto a la desmoldeabilidad (reconocible en las tablas por los valores más bajos para la post-expansión), excelente adherencia y aislamiento térmico, donde el componente de polioliol P también es fácilmente compatible con los pentanos no polares empleados como agentes de expansión y permite la provisión de componentes de polioliol que contienen pentano procesables a máquina sin la necesidad de agregar los poliéter-polioliol basados en compuestos aromáticos. diaminas que tienen un índice de hidroxilo de > 250 mgKOH/g que normalmente se añaden a los componentes de polioliol para la preparación de espumas rígidas de poliuretano para el aislamiento de unidades de refrigeración.

REIVINDICACIONES

1. Un componente de polioliol P) que comprende:
- 5 a) 0% a 70% en peso de uno o más poliéter polioles A) que tienen un índice de OH en el rango de 300 a 520 mg KOH/g y seleccionados de productos de reacción de monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes polihídricos, productos de alcoxilación de los compuestos mencionados anteriormente o mezclas de los mismos con óxidos de alquileno;
- 10 b) 0% a < 5% en peso de uno o varios poliéter polioles B) con un índice de OH en el intervalo de 320 a 500 mg KOH/g y seleccionados entre los productos de reacción de diaminas aromáticas con óxidos de alquileno;
- c) > 0% a 30% en peso de uno o varios poliéter polioles C) con un índice de OH en el intervalo de 100 a 240 mg KOH/g y seleccionados entre productos de reacción de aminas, alcoholes polivalentes o mezclas de los mismos con óxidos de alquileno;
- 15 d) del 5% al 80% en peso de uno o varios poliéter éster polioles D) con un índice de OH de 380 a 480 mg KOH/g y un contenido en ácidos grasos del 5% al 25% en peso, referido a los poliéter éster polioles D);
- e) opcionalmente uno o más catalizadores E);
- f) opcionalmente uno o más componentes F) seleccionados de auxiliares y aditivos;
- 20 g) opcionalmente uno o más agentes de expansión seleccionados entre agentes de expansión químicos G1) y agentes de expansión físicos G2);
- donde las cifras de concentración en% en peso para A) a D) se basan en la cantidad total de componentes A) a G1) del componente de polioliol P).
2. El componente de polioliol P) según la reivindicación 1, donde el poliéter polioliol A) tiene una funcionalidad en el rango de 4,6 a 6,5.
3. El componente de polioliol P) según la reivindicación 1 ó 2, donde el poliéter polioliol B) tiene una funcionalidad en el rango de 3,0 a 4,0.
- 30 4. El componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el poliéter polioliol B) se selecciona de los productos de reacción de toliilen-2,3-, -3,4-, -2,4-, -2,5-, -2,6-diamina o mezclas de las mismas con óxidos de alquileno de C₂-C₄.
5. El componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el poliéter polioliol C) tiene una funcionalidad en el rango de 2,8 a 5,0.
- 35 6. El componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el poliéter polioliol C) comprende unidades de óxido de etileno y óxido de propileno.
- 40 7. El componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el poliéter polioliol C) comprende productos de reacción de aminas seleccionadas de etilendiamina, propilen-1,3-diamina, butilen-1,3-, -1,4-diamina, hexametileno-1,2-, -1,3-, -1,4-, -1,5-, -1,6-diamina, fenilendiamina, toliilen-2,3-, -3,4-, -2,4-, -2,5-, -2,6-diamina y 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-diaminodifenilmetano o mezclas de los mismos con óxidos de alquileno.
- 45 8. El componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el poliéter polioliol C) comprende productos de reacción de alcoholes polihídricos seleccionados de glicerol, trimetilolpropano, monopropilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol (2,2'-oxidi-1-propanol, 1,1'-oxidi-2-propanol, 2-(2-hidroxi-propoxi)-1-propanol) o mezclas de los mismos con óxidos de alquileno.
- 50 9. El componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el poliéter éster polioliol D) tiene una funcionalidad de 3,0 a 5,0.
10. El componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el poliéter polioliol A) tiene una funcionalidad de 5,7 a 6,5.
- 55 11. Un proceso para producir espumas rígidas de poliuretano haciendo reaccionar:
- I) di- o poliisocianatos PI) o sus mezclas con
- 60 II) un componente de polioliol P) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una espuma rígida de poliuretano obtenible mediante el proceso según la reivindicación 11.
13. Uso del componente de polioliol P) según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de espumas rígidas de poliuretano.
- 65 14. El uso de la espuma rígida de poliuretano producida por el proceso de la reivindicación 11 para aplicaciones de

aislamiento y refrigeración.