



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 649**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/71** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05734872 .4**

96 Fecha de presentación : **02.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1742978**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Método para la producción de materiales de espuma de poliuretano.**

30 Prioridad: **05.04.2004 DE 10 2004 017 294**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2009**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Emge, Andreas;**  
**Bleuel, Elke;**  
**Zaschke, Bernd;**  
**Seifert, Holger y**  
**Malotki, Peter**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 314 649 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

Método para la producción de materiales de espuma de poliuretano.

5 La presente invención se relaciona con un proceso para producir espumas de poliuretano, en particular espumas rígidas de poliuretano, por reacción de poliisocianatos con compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos hacia los grupos isocianato, estando constituido parcialmente el componente polioliol de polioles injertados o consistiendo enteramente de polioles injertados y siendo estables durante el almacenamiento.

10 Las espumas rígidas de poliuretano son conocidas desde hace largo tiempo y se las utiliza predominantemente para aislamiento contra el calor y el frío, por ejemplo en aparatos de refrigeración, en almacenamientos de agua caliente, en tuberías de calentamiento distritales o en edificios y construcciones, por ejemplo en elementos sándwich. Un resumen de un vistazo general de la producción y uso de espumas rígidas de poliuretano se puede encontrar, por ejemplo, en el *Kunststoff-Handbuch*, Volumen 7, Polyurethane, 1era edición, 1966, editado por Dr. R. Vieweg y en Dr. A. Hochtlen, 2da edición, 1983, editado por Dr. Guinter Oertel, y 3ra edición, 1993, editada por Dr. Guinter Oertel, Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena.

20 En la producción industrial de espumas rígidas de poliuretano, en particular aquellas de elementos sándwich, o en la producción de aparatos de refrigeración, el curado de las espumas es de particular importancia.

El curado más rápido y el acortamiento asociado de los tiempos de desmoldado incrementan las capacidad de las líneas de producción existentes sin inversión adicional en maquinaria en el equipamiento que sea necesario. En la producción de elementos sándwich, un curado más rápido permite una mayor velocidad de doble correa y por lo tanto una mayor salida por unidad de tiempo.

25 Se conocen una cantidad de formas posibles para reducir los tiempos de desmoldado en el estado del arte.

Así, DE 19630787 describe poliuretanos que tienen un curado mejorado como resultado del uso de polioles que contienen amina.

30 CA 2135352 describe poliuretanos que tienen buen comportamiento de desmoldado como resultado del uso de un polioliol iniciado de sacarosa.

35 De acuerdo con JP 07082335, se mejora el desmoldado por medio del uso de una mezcla de 1,3,5-tris(3-amino-propil)hexahidro-s-triazina, pentametildietilentriamina y bis(2-dimetil-aminoetil) éter como catalizadores.

40 De acuerdo con JP 2001158815, se logra un buen desmoldado por medio del uso de una mezcla de alcoholes aromáticos de poliéster que tienen un número de hidroxilo en el rango de 405 - 500 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2 a 3 y alcoholes poliéter con base en TDA y óxido de polietileno y/o óxido de butileno y que tiene un número de hidroxilo de 300 a 450 mg de KOH/g y una funcionalidad de 3 a 4.

De acuerdo con JP 10101762, se logra un buen desmoldado por medio del uso de un polioliol de óxido de alquileno de sacarosa que tiene una masa molar mayor de 300 y una funcionalidad mayor de 3.

45 De acuerdo con JP 02180916, se logra un buen desmoldado por medio de un poliesterol aromático que tiene una funcionalidad de 2,2 a 3,6 y un número de hidroxilo de 200 a 550 mg de KOH/g y preparado por esterificación de un ácido policarboxílico aromático con dietilén glicol y un alcohol trifuncional.

50 Por lo tanto, ambas espumas para uso en aparatos de refrigeración y aquellas para elementos sándwich son producidas típicamente utilizando catálisis modificada y/o utilizando alta funcionalidad o polioles iniciados de amina reactivos en sí mismos que tienen un número de hidroxilo alto con el propósito de lograr un alto grado de entrelazamiento y por lo tanto un curado más rápido.

55 El mayor grado de entrelazamiento frecuentemente deteriora la fluidez de la mezcla de reacción, de modo que se requiere una mayor cantidad de material con el propósito de llenar un espacio vacío (por ejemplo un molde o una armazón de un refrigerador).

60 Se ha encontrado que el uso al menos parcial de polioles que contienen polímeros de monómeros olefínicamente insaturados, usualmente acrilonitrilo y/o estireno, conocidos como polioles injertados, hacen posible obtener espumas que muestran un buen curado y comportamiento de desmoldado combinados con un comportamiento de flujo óptimo y también buenas propiedades mecánicas, en particular buena resistencia a la compresión. Sin embargo, se ha encontrado también que tales mezclas de polioles que contienen polioles injertados son menos estables durante el almacenamiento.

65 Fue un objetivo de la invención proveer espumas de poliuretano, en particular espumas rígidas de poliuretano de celda cerrada. Con base en un componente de polioliol estable durante el almacenamiento elaborado parcialmente de, o que consiste completamente de polioles injertados, que muestra un buen comportamiento de curado y de desmoldado combinado con un comportamiento óptimo de flujo y también buenas propiedades mecánicas, en particular buena resistencia a la compresión.

## ES 2 314 649 T3

Para los propósitos de la presente invención, “estable durante el almacenamiento” significa que los componentes de polioliol son estables durante al menos 2 semanas a 23°C, y no se presenta separación de fases.

5 Sorprendentemente ha sido posible lograr este objetivo siendo polares los polioles injertados utilizados para la producción de las espumas. Se ha encontrado que los polioles injertados polares no presentan separación de fases.

Para los propósitos de la presente invención, el término polar significa que el polioliol injertado tiene una constante dieléctrica de al menos 5,5 a 23°C, y 100 Hz. La constante dieléctrica se determina de acuerdo con la norma DIN 53483. La constante dieléctrica  $\epsilon'$  se determina a partir de la capacidad medida  $C_a$  (con espécimen) y la capacidad  $C_0$  de la configuración del electrodo en aire ( $\epsilon' = C_a/C_0$ ).

La invención provee por lo tanto un proceso para la producción de espumas de poliuretano, en particular espumas rígidas de poliuretano, que son preferiblemente de celda cerrada, por reacción

15 a) poliisocianatos con

b) compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que reaccionan con los grupos isocianato en presencia de

20 c) catalizadores,

d) agentes de soplado, en donde los compuestos tienen al menos dos átomos de hidrógeno que reaccionan con grupos isocianato que contienen al menos un polioliol injertado polar.

25 Como se mencionó anteriormente, el polioliol injertado polar tiene una constante dieléctrica de 23°C, y 1000 Hz de al menos 5,5.

La polaridad requerida de los polioles injertados de acuerdo con la invención se puede lograr, en particular, por medio al menos de los materiales de partida utilizados para prepararlos, en particular siendo polar el polioliol portador o el macrómero. Se prefiere que tanto el polioliol portador como el macrómero sean polares.

30 Para los propósitos de la presente invención, el polioliol portador es el polioliol en el cual se lleva a cabo *in situ* la polimerización de los monómeros olefinicamente insaturados. Los polioles portadores polares tienen una constante dieléctrica de acuerdo con la norma IEC 60250 de 7,5, preferiblemente en el rango de 8 a 20, a 23°C, y 1000 Hz.

35 Para los propósitos de la presente invención, los macrómeros son compuestos poliméricos que tienen al menos un grupo olefinicamente insaturado en la molécula y se añaden al polioliol portador antes de la polimerización de los monómeros olefinicamente insaturados. Los detalles más precisos relacionados con estos compuestos se encuentran más adelante. Los macrómeros polares tienen una constante dieléctrica de acuerdo con la norma DIN 53 483 de al menos 6,0, preferiblemente en el rango de 7,5 a 12,0, a 23°C, y 1000 Hz.

Los polioles injertados utilizados para los propósitos de la invención pueden ser utilizados en una cantidad hasta del 100% en peso. Se los utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 70% en peso, en cada caso con base en el componente b).

45 En la producción de aparatos de refrigeración, se utilizan preferiblemente los polioles injertados en una cantidad de 3% en peso a 70% en peso, particularmente preferiblemente de 3% en peso a 50% en peso, en particular en una cantidad de 3% a 35% en peso, en cada caso con base en el peso del componente b).

50 Con una cantidad menos del 3% en peso, los efectos debidos al uso de los polioles injertados son escasamente perceptibles.

En la producción de elementos sándwich, los polioles injertados son utilizados preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 35% en peso, preferiblemente de 0,5 a 25% en peso y en particular de 1 a 20% en peso, en cada caso con base en el peso del componente b).

55 Con un contenido de polioles injertados aproximadamente de menos de 0,5% en peso, no se encontró una mejora comparada con las espumas rígidas convencionales de poliuretano.

60 Los polioles injertados utilizados en el proceso de la invención usualmente tienen un número de hidroxilo en el rango de 10 a 200 mg de KOH/g. Se los puede preparar por medio de métodos habituales y conocidos.

Los polioles injertados usados de acuerdo con la invención, frecuentemente también denominados como polioles poliméricos, son dispersiones de polímeros, usualmente copolímeros de acrilonitrilo-estireno, en un alcohol poliéter.

Los polioles injertados se preparan usualmente por medio de polimerización de radicales libres de los monómeros olefinicamente insaturados, preferiblemente acrilonitrilo, estireno y también, si se desea, monómeros adicionales, un

macrómero y un moderador utilizando un iniciador de radicales libres, usualmente compuestos azo o peróxido, en un polieterol o poliesterol, usualmente denominado como un poliol portador, como fase continua.

Los polioles injertados se preparan preferiblemente por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo, estireno o preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en una proporción en peso de 90:10 a 10:90, preferiblemente de 70:30 a 30:70, utilizando métodos análogos a aquellos descritos en las patentes alemanas 1111394, 1222669, 1152536 y 1152537.

Los polioles portadores utilizados son usualmente compuestos que tienen una funcionalidad al menos de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6, y un peso molecular promedio M, de 300 a 8000 g/mol, preferiblemente de 500 a 7000 g/mol. El número de hidroxilo de los compuestos polihidroxilo es generalmente de 20 a 800 y preferiblemente de 23 a 190.

Los polioles injertados usados en el proceso de la invención son preparados, como se indicó anteriormente, utilizando polioles portadores polares, esto es polioles que tienen una constante dieléctrica  $\epsilon'$  de al menos 7,0 a 23°C y 1000 Hz. Esta constante dieléctrica puede ser usualmente lograda en alcoholes poliéter por el poliol portador que tiene un contenido de unidades de óxido de etileno de al menos el 30% en peso, con base en el peso molecular del poliol. En el caso de alcoholes poliéster, esto se puede lograr por medio del uso de etilén glicol o sus homólogos superiores como el componente alcohol.

Los polioles injertados utilizados en el proceso de la invención pueden, en una modalidad del proceso de la invención, ser preparados utilizando polioles portadores que tienen una funcionalidad, número de hidroxilo y peso molecular habituales para la producción de espumas rígidas de poliuretano pero, como se indicó, una mayor proporción de EO que no es típica para aplicaciones de espuma rígida. Tales alcoholes de poliéster usualmente tienen una funcionalidad de 2 a 8, un número de hidroxilo en el rango de 100 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular Mw de 200 a 2500. Las sustancias de partida utilizadas son alcoholes polifuncionales tales como glicerol, trimetilolpropano o alcoholes de azúcar tales como sorbitol, sacarosa o glucosa, aminas alifáticas, tales como etilendiamina o aminas aromáticas tales como toluenodiamina (TDA), difenilmetanodiamina (MDA) o mezclas de MDA y polietilén-polimetileno poliaminas. Como óxidos alcalinos, se hace uso de óxido de propileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. Tales polioles injertados usualmente tienen un número de hidroxilo en el rango de 60 a 175 mg de KOH/g con un contenido de sólidos de 35 a 60% en peso.

En una modalidad preferida del proceso de la invención, los polioles portadores que tienen la constante dieléctrica descrita anteriormente, preferiblemente como resultado de una mayor proporción de unidades de óxido de etileno en la cadena de poliéter, y en términos del resto de sus propiedades que corresponden a espuma flexible habitual y conocida, se utilizan alcoholes de poliéter. Tales alcoholes de poliéter usualmente tienen una funcionalidad de 2 a 8, un número de hidroxilo en el rango de 20 a 100 mg de KOH/g y un peso molecular M, de 2000 a 12000. Se preparan por medio de la adición de óxido de propileno o mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno sobre sustancias funcionales H de partida, por ejemplo glicerol, trimetilolpropano o glicoles tales como etilén glicol o propilén glicol. Como catalizadores para la reacción de adición de los óxidos de alquileno, es posible utilizar bases, preferiblemente hidróxidos de metales alcalinos, o complejos de cianuro de múltiples metales, conocidos como catalizadores DMC.

Se da preferencia a poliéteres de espuma flexible que tienen una proporción de unidades de óxido de etileno en la cadena de poliéter >30% en peso, con base en el peso molecular del poliol. Tales polioles injertados usualmente tienen un número de hidroxilo en el rango de 10 a 75 mg de KOH/g con un contenido de sólidos de 35 a 60%.

Los polioles portadores de acuerdo con la invención que tienen la constante dieléctrica descrita anteriormente pueden también ser obtenidos en otra forma por medio de la incorporación de grupos polares, por ejemplo polioles que contienen grupos carbonato o acrilato.

También es posible utilizar mezclas de al menos dos polioles, en particular al menos dos alcoholes de poliéter, como polioles portadores. Se prefiere que la mezcla de los polioles sea polar. Es enteramente posible que los polioles no polares estén presentes en la mezcla. La polaridad deseada de la mezcla utilizada como poliol portador puede ser establecida por mezcla de los polioles.

Para garantizar la estabilidad de los polioles injertados, se añaden como se indicó compuestos que tienen grupos etilénicamente insaturados, conocidos como macrómeros, a los compuestos de partida antes de la introducción de los monómeros insaturados. Como se indicó, los macrómeros también tienen preferiblemente una constante dieléctrica  $\epsilon'$  de acuerdo con la norma DIN 53 483 mayor que 6,0 a 23°C, y 1000 Hz.

Los macrómeros, también denominados como estabilizadores, son usualmente polioles lineales o ramificados que tienen pesos moleculares Mw >1000 g/mol y contienen al menos un grupo reactivo usualmente terminal olefinicamente insaturado. El grupo etilénicamente insaturado puede ser insertado en un poliol existente por medio de la reacción con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y/o anhídridos carboxílicos, por ejemplo, anhídrido maléico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato, o derivados insaturados de isocianato, por ejemplo 3-isopropenil-1,1-dimetilbencil isocianatos, isocianatoetil metacrilatos. Otra forma es la preparación de un poliol por medio de alcoxidación de óxido de propileno y óxido de etileno utilizando moléculas iniciadoras que tienen grupos hidroxilo y una insaturación etilénica. Los ejemplos de tales macrómeros son descritos en las patentes U.S. Pat. No. 4.390.645, U.S.

Pat. No. 5.364.906, EP 0 461 800, U.S. Pat. No. 4.997.857, U.S. Pat. No. 5.358.984, U.S. Pat. No. 5.990.232, WO 01/04178 y U.S. Pat. No. 6.013.731.

Los macrómeros que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención pueden ser obtenidos también por reacción de un alcohol de poliéter lineal o ramificado o un alcohol de poliéster que tiene un peso molecular  $M_w$  mayor que o igual a 1000 g/mol con al menos un isocianato bifuncional, por ejemplo tolileno 2,4- y 2,6-diisocianato (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de difenilmetano 4,4'- y 2,4'-diisocianatos, polifenilpoli-metilen poliisocianatos, mezclas de difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos y polifenilpolimetilén poliisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y tolileno diisocianatos, y reacción posterior con un compuesto que tiene al menos un grupo olefínicamente insaturado para formar un estabilizador que tiene al menos un grupo reactivo terminal olefínicamente insaturado. Los polieteroles que tienen una proporción mayor de EO como se describió anteriormente son particularmente preferidos para lograr la constante dieléctrica requerida.

Los macrómeros adicionales que pueden ser utilizados en el proceso de la invención son los polímeros polares tales como los alcoholes de poliéter de espuma rígida o flexible que son ricos en óxido de etileno y se preparan a partir de compuestos de partida tales como sorbitol, trimetilolpropano (TMP) o glicerol, prepolímeros derivados de alcoholes de poliéter de espuma rígida o flexible que son ricos en óxido de etileno por reacción con TDI y/o MDI, también polioles que contienen ácido sulfónico o grupos sulfonato o ácido acrílico o grupos acrilato, ácido acrílico o copolímeros de acrilato o copolímeros en bloque, poliesteroles, copolímeros en bloque iónicos y no iónicos que contienen al menos un grupo reactivo terminal olefínicamente insaturado. El grupo etilénicamente insaturado puede estar insaturado en un polímero polar por reacción con anhídridos carboxílicos, por ejemplo anhídrido maléico, ácido fumárico, derivados de acrilato y metacrilato, o derivados de isocianato, por ejemplo 3-isopropenil-1,1-dimetilbencil isocianato (TMI), isocianatoetil metacrilato.

En lugar de o además del uso de polioles que son ricos en óxido de etileno, la constante dieléctrica requerida de los macrómeros se puede lograr también por medio de la incorporación de grupos funcionales polares dentro de los macrómeros. Esto se puede efectuar, por ejemplo, por medio de copolimerización con compuestos tales como imidazoles, pirrolidonas, pirazoles, piperazinas, pirazinas, piridazinas, benzimidazoles, triazinas, vinilaminas, etileniminas, acetatos, acrilatos, metacrilatos, fumaratos, vinilamidas, purinas, pirimidinas, pterinas, ácido aspártico, ácido láctico, péptidos, fenoles, epóxidos, aziridinas, celulosa, sacáridos, oligosacáridos, lignina, ácidos monocarboxílicos aromáticos, alifáticos y aralifáticos, ácidos oligocarboxílicos y policarboxílicos, ácidos monosulfónicos, oligosulfónicos y polisulfónicos aromáticos, alifáticos y aralifáticos, aminas aromáticas, alifáticas y aralifáticas, poliisobutenaminas, sales de ácidos sulfónico y carboxílico. Para evitar reacciones secundarias, se da preferencia al bloqueo de grupos funcionales de los copolímeros mencionados.

Durante la polimerización por radicales libres de los monómeros olefínicos en la preparación de los polímeros injertados, se construyen los macrómeros dentro de la cadena de copolímero. Esto forma copolímeros en bloque que tienen un bloque de poliéter y un bloque de poli(acrilonitrilo-estireno) y actúan como compatibilizadores de fase en la interfaz de la fase continua y la fase dispersa y suprime la aglomeración de las partículas de poliol injertadas. La proporción de macrómeros es usualmente de 1 a 35% en peso, con base en el peso total de los monómeros utilizados para preparar el poliol injertado, preferiblemente de 1 a 15% en peso.

Como se mencionó anteriormente, es suficiente para cualquiera únicamente el macrómero o únicamente el poliol portador para ser polar. Se da preferencia al macrómero que es polar, y se da particular preferencia tanto al macrómero como al poliol portador que son polares.

Para preparar los polioles injertados usados de acuerdo con la invención, es usual utilizar moderadores, también denominados como agentes de transferencia de cadena. El uso y la función de estos moderadores se describe por ejemplo en U.S. Pat. No. 4.689.354 o EP 0 365 986. Los moderadores reducen el peso molecular de los copolímeros que están siendo formados por medio de transferencia de cadena de los radicales libres en crecimiento, como resultado de lo cual se reduce el entrelazamiento entre las moléculas de polímero y la viscosidad y la estabilidad de la dispersión y también la filtrabilidad de los polioles injertados es influenciada a la vez. La proporción de los moderadores es usualmente de 0,5 a 25% en peso, con base en el peso total de los monómeros utilizados para preparar el poliol injertado. Los moderadores que son habitualmente utilizados para la preparación de polioles injertados son alcoholes tales como 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, ciclohexano, tolueno, mercaptanos tales como etanotiol, 1-heptanotiol, 2-octanotiol, 1-dodecanetiol, tiofenol, 2-etilhexil tioglicolatos, metil tioglicolatos, ciclohexil mercaptano y compuestos enol éter, morfolin y alfa-(benzoiloxi)estireno.

Para iniciar la polimerización por radicales libres, es usual utilizar peróxido o compuestos azo, por ejemplo peróxido de dibenzoilo, peróxido de lauroilo, t-amil peroxi-2-etilhexanoato, di-t-butil peróxido, carbonato de diisopropil peróxido, t-butil peroxi-2-etilhexanoato, t-butil perpivalato, t-butil perneodecanoato, t-butil perbenzoato, t-butil percrotonato, t-butil perisobutirato, t-butil peroxi-1-metilpropanoato, t-butilperoxi-2-etilpentanoato, t-butil peroxiocetanoato y di-t-butil perftalato, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), dimetil 2,2'-azobisisobutirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (AMBN), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo). La proporción de iniciadores es usualmente de 0,1 a 6% en peso, con base en el peso total de los monómeros usados para preparar el poliol injertado.

## ES 2 314 649 T3

La polimerización por radicales libres para preparar polioles injertados es, debido a la velocidad de la reacción de los monómeros y a la vida media de los iniciadores, usualmente se lleva a cabo a temperaturas de 70 a 150°C, y una presión hasta de 20 bar. Las condiciones de reacción preferidas para preparar polioles injertados son temperaturas de 80 a 140°C y una presión en el rango de presión atmosférica hasta 15 bar.

El uso de los polioles injertados empleados de acuerdo con la invención hacen posible preparar sistemas de poliuretano cuyo componente de polioliol es estable durante el almacenamiento, de tal manera que se hace posible el procesamiento, por ejemplo en la producción de aparatos de refrigeración, sin permanente agitación durante el espumado de la máquina. Esto no es posible cuando se utilizan los polioles injertados no polares conocidos con base en polioles portadores de espuma rígida o de espuma flexible.

Los polioles injertados usados de acuerdo con la invención tienen preferiblemente un tamaño de partícula de los polímeros de 0,1  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ , y un máximo en la distribución del tamaño de partícula de 0,2 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,2 a 2,0  $\mu\text{m}$ . El contenido de sólidos de los polioles injertados está usualmente en el rango de 10 a 60% en peso, con base en el polioliol.

Los polioles injertados preferidos se basan en los alcoholes de poliéter que tienen un número de hidroxilo de 20 a 300 mg de KOH/g y cuya sustancia de inicio es trimetilolpropano, glicerol, toluenodiamina (TDA) o un azúcar sobre el cual se añade óxido de etileno o una mezcla de 50 a 90% en peso de óxido de etileno y de 10 a 50% en peso de óxido de propileno como polioles portadores. Los polioles portadores preferidos pueden tener también un bloque final de óxido de etileno. Los polioles injertados obtenidos en esta forma tienen preferiblemente un número de hidroxilo de 10 a 175 mg de KOH/g con un contenido de sólidos de 35 a 55% en peso, con base en el polioliol injertado total. Como monómeros, se da preferencia al uso de una mezcla de acrilonitrilo y estireno en una proporción en peso de 1:3 a 3:1, preferiblemente de 1:2.

En una modalidad preferida adicional de los polioles injertados usados de acuerdo con la invención, la distribución del tamaño de partícula es bimodal, esto es, la curva de distribución del tamaño de partícula tiene dos máximos. Tales polioles injertados se pueden preparar, por ejemplo, por medio de la mezcla de polioles injertados que tienen distribuciones monomodales de tamaño de partícula y diferentes tamaños de partícula en la proporción apropiada o por medio del uso de un polioliol que ya contiene polímeros de monómeros olefinicamente insaturados como polioliol portador en la carga inicial para la reacción.

Se pueden suministrar los siguientes detalles con relación a los restantes materiales de partida utilizados para el proceso de la invención:

Como poliisocianatos orgánicos a), se da preferencia a isocianatos polifuncionales aromáticos.

Ejemplos específicos son: tolieno 2,4- y 2,6-diisocianato (TDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de difenilmetano 4,4'- y 2,4'-diisocianatos, polifenilpolimetilén poliisocianatos, mezclas de difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos y polifenilpolimetilén poliisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y tolieno diisocianatos. Los diisocianatos y poliisocianatos orgánicos se pueden utilizar individualmente o en la forma de mezclas.

Se hace uso frecuentemente también de isocianatos polifuncionales modificados, esto es, de productos que se obtienen por medio de reacción química de diisocianatos y/o poliisocianatos orgánicos. Los ejemplos que pueden ser mencionados son diisocianatos y/o poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados se pueden mezclar, si es apropiado, entre sí o con poliisocianatos orgánicos modificados tales como difenilmetano 2,4'-, 4,4'-diisocianato, MDI crudo, tolieno 2,4- y/o 2,6-diisocianato.

Además, se pueden utilizar también los productos de reacción de isocianatos polifuncionales con polioles polihídricos y sus mezclas con otros diisocianatos y poliisocianatos.

Se ha encontrado que un poliisocianato orgánico particularmente útil es MDI crudo que tiene un contenido de NCO de 29 a 33% en peso y una viscosidad a 25°C en el rango de 150 a 1000 mPas.

Como compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con el isocianato b) que pueden ser utilizados junto con los polioles injertados utilizados de acuerdo con la invención, se hace uso, en particular, de alcoholes de poliéter y/o alcoholes de poliéster que tienen números de OH en el rango de 100 a 1200 mg de KOH/g.

Los alcoholes de poliéster utilizados junto con los polioles injertados usados de acuerdo con la invención se preparan usualmente por medio de condensación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maléico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos.

Los alcoholes de poliéter usados junto con los polioles injertados utilizados de acuerdo con la invención usualmente tienen una funcionalidad de 2 a 8, en particular de 3 a 8.

## ES 2 314 649 T3

En particular, se utilizan los polioles poliéter preparados por medio de métodos conocidos, por ejemplo por medio de polimerización aniónica de óxidos de alquilenos en presencia de catalizadores, preferiblemente hidróxidos de metal alcalino.

- 5 Los óxidos de alquilenos utilizados son usualmente óxido de etileno y/o óxido de propileno, preferiblemente óxido puro de 1,2-propileno.

Las moléculas de partida utilizadas son, en particular, compuestos que tienen al menos 3, preferiblemente de 4 a 8, grupos hidroxilo o al menos dos grupos amino primarios en la molécula.

10 Como moléculas de partida que tienen al menos 3, preferiblemente de 4 a 8, grupos hidroxilo en la molécula, se da preferencia al uso de trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, compuestos de azúcar tales como glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles tales como productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas y también melamina.

15 Como moléculas de partida que tienen al menos dos grupos amino primarios en la molécula, se da preferencia al uso de diaminas aromáticas y/o poliaminas, por ejemplo fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-toluenodiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano y también diaminas alifáticas y poliaminas tales como etilendiamina.

- 20 Los polioles de poliéter tienen una funcionalidad preferiblemente de 3 a 8 y números de hidroxilo preferiblemente de 100 mg de KOH/g a 1200 mg de KOH/g y en particular de 240 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

El uso de polioles difuncionales, por ejemplo polietilén glicoles y/o polipropilén glicoles, que tienen un peso molecular en el rango de 500 a 1500 en el componente de polioliol permite que la viscosidad del componente de polioliol se adapte.

Los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con el isocianato b) también incluyen a los extendedores de cadena y a los entrelazadores que pueden ser utilizados en forma concomitante, si procede. Las espumas rígidas PUR pueden ser producidas con o sin el uso concomitante de extendedores de cadena y/o de entrelazadores. La adición de extendedores bifuncionales de cadena, de entrelazadores trifuncionales y de funcionalidad superior o, si procede, de mezclas de los mismos, se puede encontrar que es conveniente para modificar las propiedades mecánicas. Los extendedores de cadena y/o los entrelazadores utilizados son preferiblemente alcanolaminas y en particular dioles y/o trioles que tienen pesos moleculares de menos de 400, preferiblemente de 60 a 300.

- 35 Los extendedores de cadena, entrelazadores o mezclas de los mismos son convenientemente utilizados en una cantidad de 1 a 20% en peso, preferiblemente de 2 a 5% en peso, con base en el componente de polioliol b).

Información adicional sobre los alcoholes de poliéter y alcoholes de poliéster utilizados y su preparación se puede encontrar, por ejemplo en el *Kunststoffhandbuch*, Volumen 7 "Polyurethane", editado por Gunter Oertel, Carl-Hanser-Verlag Múnich, 3era edición, 1993.

Los catalizadores c) utilizados son, en particular, compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los grupos isocianato con los grupos que son reactivos con los grupos isocianato. Tales catalizadores son aminas fuertemente básicas, por ejemplo aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas y alcanolaminas, o compuestos orgánicos metálicos, en particular compuestos orgánicos de estaño.

Cuando se van a incorporar también grupos isocianurato en la espuma rígida de poliuretano, se requieren catalizadores específicos para este propósito. Como catalizadores de isocianurato, usualmente se hace uso de carboxilatos metálicos, en particular acetato de potasio y soluciones del mismo.

50 Los catalizadores pueden, dependiendo de los requerimientos, ser utilizados ya sea solos o en cualquier mezcla entre ellos.

Como agente de soplado d) se da preferencia al uso de agua que reacciona con grupos isocianato para eliminar dióxido de carbono. También es posible utilizar agentes físicos de soplado en combinación con o en lugar de agua. Estos son compuestos que son inertes con los componentes e) de partida y son usualmente líquidos a temperatura ambiente y se evaporan bajo las condiciones de reacción del uretano. El punto de ebullición de estos compuestos está preferiblemente por debajo de 50°C. Los agentes físicos de soplado también incluyen compuestos que son gaseosos a temperatura ambiente y se introducen bajo presión en los componentes de partida o se disuelven allí dentro, por ejemplo dióxido de carbono, alcanos y fluoroalcanos de bajo punto de ebullición.

Los compuestos se seleccionan usualmente del grupo que consiste de alcanos y cicloalcanos que tienen al menos 4 átomos de carbono, dialquil éteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y tetraalquilsilanos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular tetrametilsilano.

65 Los ejemplos que pueden ser mencionados son el propano, n-butano, isobutano y ciclobutano, n-pentano, isopentano y ciclopentano, ciclohexano, dimetil éter, metil etil éter, metil butil éter, metil formato, acetona y también fluoroalcanos que pueden ser degradados en la troposfera y por lo tanto no dañan la capa de ozono, por ejemplo

trifluorometano, difluorometano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano y también perfluoroalcanos tales como  $C_3F_8$ ,  $C_4F_{10}$ ,  $C_5F_{12}$ ,  $C_6F_{14}$  y  $C_7F_{17}$ . Los agentes físicos de soplado mencionados pueden ser utilizados solos o en cualquier combinación entre ellos.

El proceso de la invención puede, si procede, ser llevado a cabo en presencia de retardantes de llama y también auxiliares y/o aditivos habituales.

Como retardantes de llama, es posible emplear ésteres fosfóricos y/o fosfónicos orgánicos. Se da preferencia al uso de compuestos que no son reactivos con grupos isocianato. Los compuestos preferidos también incluyen ésteres fosfóricos que contienen cloro.

Los representantes típicos de este grupo de retardantes de llama son trietil fosfato, difenil cresil fosfato, tris(cloropropil)fosfato y dietil etanofosfonato.

También es posible utilizar retardantes de llama que contienen bromo. Como retardantes de llama que contienen bromo, se da preferencia al uso de compuestos que tienen grupos que son reactivos con el grupo isocianato. Tales compuestos son ésteres del ácido tetrabromoftálico con dioles alifáticos y productos de alcoxilación de dibromobutanodiol. Se pueden emplear también compuestos derivados de la serie de compuestos de neopentilo que contienen OH.

Los auxiliares y/o los aditivos utilizados son los materiales ya conocidos para este propósito, por ejemplo sustancias de superficie activa, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, rellenos, pigmentos, colorantes, retardantes de llama, inhibidores de hidrólisis, antiestáticos, agentes fungistáticos y bacteriostáticos.

Detalles adicionales relacionados con los materiales de partida, agentes de soplado, catalizadores y auxiliares y/o aditivos utilizados para llevar a cabo el proceso de la invención se pueden encontrar, por ejemplo, en el *Kunststoffhandbuch*, Volumen 7, "Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1era edición, 1966, 2da edición, 1983 y 3era edición, 1993.

Para producir las espumas rígidas de poliuretano, los poliisocianatos a) y los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con grupos isocianato b) reaccionan en cantidades tales que el índice de isocianato está en el rango de 100 a 220, preferiblemente de 115 a 195. Las espumas rígidas de poliuretano se pueden producir por lotes o en forma continua con la ayuda de aparatos de mezcla conocidos.

En la producción de espumas de poliisocianurato, se puede emplear también un índice más alto, preferiblemente hasta de 350.

Las espumas rígidas de PUR producidas de acuerdo con la invención son usualmente producidas por medio del proceso de dos componentes. En este proceso, los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con grupos isocianato b) se mezclan con los retardantes de llama, los catalizadores c), los agentes de soplado d) y los auxiliares y/o aditivos adicionales para formar un componente polioliol y éste reacciona con los poliisocianatos o mezclas de los poliisocianatos y, si procede, agentes de soplado, también denominado como componente isocianato.

Los componentes de partida se mezclan usualmente a una temperatura de 15 a 35°C, preferiblemente de 20 a 30°C. La mezcla de reacción se puede introducir en herramientas cerradas de soporte por medio de máquinas dosificadoras de alta o baja presión. Por ejemplo, se pueden fabricar por lotes elementos sándwich usando esta tecnología.

Además, la mezcla de reacción se puede verter también o rociar en forma libre sobre superficies o dentro de espacios vacíos abiertos. Techos o contenedores complicados se pueden aislar en el sitio por medio de este método.

La mezcla continua del componente isocianato con el componente polioliol para producir elementos sándwich o elementos de aislamiento sobre unidades de doble correa es también una modalidad preferida del proceso de la invención. En esta tecnología, es habitual dosificar los catalizadores y los agentes de soplado dentro del componente polioliol a través de bombas de dosificación adicionales. Aquí, los componentes utilizados se pueden dividir hasta en 8 componentes individuales. Las formulaciones de espumado pueden ser convertidas fácilmente del proceso de dos componentes al procesamiento de sistemas de múltiples componentes.

Las espumas rígidas de poliuretano producidas por medio del proceso de la invención tienen, como se indicó anteriormente, propiedades óptimas de procesamiento, en particular de buen curado. Sorprendentemente, las espumas rígidas de poliuretano producidas por medio del proceso de la invención muestran una tendencia reducida a formar vacíos.

Como resultado de la mayor proporción (comparada con la de los polioles injertados habituales) de unidades de óxido de etileno en el polioliol portador y en el macrómero, se obtienen formulaciones estables en fase para la producción de espumas rígidas. Se puede utilizar por lo tanto el equipo correspondiente al estado del arte para el espumado, por ejemplo en la producción de aparatos de refrigeración o en la fabricación continua de paneles sándwich. No es

necesaria por lo tanto la agitación continua de la mezcla de polioliol durante el espumado de la máquina. Las espumas rígidas producidas por medio del proceso de la invención son virtualmente completamente de celda cerrada a pesar del uso de polioles injertados.

- 5 Los polioles injertados utilizados de acuerdo con la invención pueden en principio ser utilizados también para producir espumas flexibles. Los polioles injertados utilizados de acuerdo con la invención son estables en fase en los componentes polioliol típicos para la producción de espumas flexibles y hacen posible el procesamiento de acuerdo con el estado del arte. En particular, se pueden utilizar convenientemente los polioles injertados polares en la producción de espumas muy elásticas de poliuretano flexible de celda abierta. Las espumas producidas en esta forma tienen también  
10 buenas propiedades mecánicas.

La invención es ilustrada por medio de los siguientes ejemplos.

## *Métodos de Medición*

- 15 1) Se determinó la viscosidad de los polioles a 25°C por medio de un viscosímetro rotacional Rheotec RC 20 utilizando la aguja CC 25 DIN (diámetro de aguja: 12,5 mm; diámetro interno del cilindro de medición: 13,56 mm) con una velocidad de corte de 50 1/s.
- 20 2) Se determinó el contenido de sólidos de los polioles injertados y de las mezclas de polioles injertados en forma gravimétrica. Para este propósito, se dispersaron finamente 2 g de polioliol injertado en aproximadamente 80 g de isopropanol o metanol en un tubo de centrifuga. Se separó posteriormente el sólido en una centrifuga de alta velocidad Sorvall RC 26 Plus a 20.000 rpm (44.670 g). Después de que se decantó la fase líquida presente por encima del sólido, se dispersó nuevamente el sólido dos veces más en isopropanol o metanol, seguido por centrifugación y remoción de  
25 la fase líquida. Después de que había secado el sólido a 80°C, y una presión <1 mbar en un horno de secado al vacío al menos durante dos horas, se calculó el porcentaje de contenido de sólidos a partir de la masa del sólido separado y de la masa del polioliol injertado utilizado.
- 3) La constante dieléctrica  $\epsilon'$  de los polioles y macrómeros se determinó de acuerdo con la norma DIN 53 483. Se  
30 reportan los valores medidos a 23°C y 1000 Hz.
- 4) Se determinó el curado por medio del ensayo de indentación. Para este propósito, se comprimió un indentador de acero que tiene un extremo hemisférico con un radio de 10 mm por medio de una máquina de ensayo de tensión/compresión hasta una profundidad de 10 mm dentro de la espuma formada 2, 3 y 4 minutos después de la mezcla  
35 de los componentes en una copa de poliestireno. La fuerza máxima en N, necesaria para esto es una medida del curado de la espuma. La suma de las fuerzas máximas medidas después de 2, 3 y 4 minutos se reporta en cada caso.
- 5) Se determinó la capacidad de fluir por medio del ensayo de la manguera. Para este propósito, se vierten 100 g de la mezcla de reacción obtenida por mezcla de los componentes dentro de una manguera plástica que tiene un diámetro de 45 mm y se cierra la manguera. La longitud de la ruta de flujo en la manguera plástica en cm es una medida de la capacidad de fluir.
- 6) La conductividad térmica se determinó de acuerdo con la norma DIN 52 616. Para producir los especímenes del ensayo, se vertió la mezcla de reacción de poliuretano en un molde que tiene las dimensiones 22,5 x 22,5 x 22 cm  
45 (capacidad de sobrellenado del 10%) y se cortó de la mitad un espécimen de prueba que tiene las dimensiones 20 x 20 x 5 cm después de una cierta cantidad de horas.
- 7) Se determinó la fuerza de compresión de acuerdo con la norma DIN 53 421/DIN EN ISO 604.
- 8) La proporción de celdas cerradas se determinó de acuerdo con la norma ISO 4590.
- 9) Evaluación visual de la estructura de la espuma/naturaleza fina de la celda de la espuma. 1: celda muy fina; 2: celda fina; 3: celda ligeramente gruesa; 4: celda gruesa.
- 10) Evaluación visual de la tendencia a formar defectos en el fondo o vacíos en los elementos sándwich. 1: superficie muy lisa, sin defectos/vacíos en el fondo sobre la superficie inferior del elemento sándwich; 2: ligeros defectos/vacíos en el fondo muy diseminados sobre la superficie inferior del elemento sándwich; 3: algunos defectos/vacíos en el fondo sobre la superficie inferior del elemento sándwich; 4: severos defectos en el fondo sobre toda el área de la superficie inferior del elemento sándwich.  
55
- 11) Evaluación del curado de los elementos sándwich en el extremo de la correa: 1: cambio mínimo en el espesor del elemento después de 24 horas; 2: cambio ligero en el espesor del elemento después de 24 horas; 3: cambio significativo en el espesor del elemento después de 24 horas.
- 12) Se determinó el comportamiento a la combustión en el pequeño quemador de prueba de acuerdo con la norma  
60 DIN 4102.

*Preparación de los Macrómeros 1 a 7*

El poliol base que tiene un contenido de agua <0,02% en peso se mezcló con naftenato de calcio (0,5% en peso con base en el poliol base) y anhídrido maléico (0,8 mol por mol de poliol base). Se calentó la mezcla de reacción a 125°C bajo atmósfera de nitrógeno con agitación. Durante el siguiente período de reacción de dos horas, se formó el monoéster de ácido maléico con el poliol base.

Después de haber calentado la mezcla de reacción a 143°C, se añadió un exceso de óxido de propileno (4,4 veces la cantidad molar de anhídrido maléico). Se le permitió a la mezcla reaccionar durante ocho horas adicionales. Al final del período de reacción, se removió el exceso de óxido de polietileno a presión reducida, se enfrió el producto a 25°C y se estabilizó con antioxidantes.

*Preparación de los Macrómeros 2-4, 6, 8 y 9*

El poliol base que tiene un contenido de agua <0,02% en peso fue mezclado a una temperatura de 80°C, con dilaurato de dibutilestano como catalizador de esterificación y 3-iso-propenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) (0,8 mol por mol de poliol base) con agitación. Se agitó la mezcla a 80°C durante una hora adicional. Se añadió posteriormente ácido fosfórico para desactivar el catalizador y se enfrió el producto a 25°C y se estabilizó con antioxidantes.

*Preparación del Macrómero 5*

El poliol base que tiene un contenido de agua <0,02% en peso fue mezclado a una temperatura de 80°C, con dilaurato de dibutilestano como catalizador de esterificación y TDI (tolileno 2,4- y 2,6-diisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros) con agitación. Se añadió posteriormente 3-iso-propenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilisocianato (TMI). La cantidad total de isocianato fue de 0,8 mol por mol de poliol base. Se agitó la mezcla a 80°C durante una hora adicional. Se añadió posteriormente ácido fosfórico para desactivar el catalizador y se enfrió el producto a 25°C y se estabilizó con antioxidantes.

*Preparación del Macrómero 10*

Se mezcló poliésterol base con base en ácido adípico y monoetilén glicol que tiene una masa molar de 2000 g/mol y un número de hidroxilo de 55 mg de KOH/g a una temperatura de 80°C, con dilaurato de dibutilestano como catalizador de esterificación y 3-iso-propenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencilisocianato (TMI) (0,8 mol por mol de poliésterol base) con agitación. Se agitó la mezcla a 80°C durante 8 horas adicionales. Se añadió posteriormente ácido fosfórico para desactivar el catalizador y se enfrió el producto a 25°C y se estabilizó con antioxidantes.

*Preparación de los Polioles Injertados*

Los polioles injertados utilizados en los siguientes ejemplos fueron preparados en procesos continuos y procesos por lotes. La síntesis de polioles injertados por ambos métodos es conocida y descrita, por ejemplo, en EP 439755. Una forma especial del proceso semicontinuo es el proceso semicontinuo de siembra en el cual se utiliza adicionalmente un poliol injertado como semilla en la carga inicial para la reacción, por ejemplo como se describe en EP 510533. La síntesis de polioles injertados que tienen una distribución bimodal de tamaño de partícula es descrita en WO 03/078496. La síntesis de polioles injertados en un proceso continuo es igualmente conocida y está descrita, por ejemplo, en WO 00/59971.

*Polioles Injertados Preparados en un Proceso Semicontinuo*

La preparación de polioles injertados por medio del proceso semicontinuo se llevó a cabo en un autoclave de 2 litros equipado con un agitador de 2 etapas, serpentines internos de enfriamiento y una chaqueta eléctrica de calentamiento. Antes del comienzo de la reacción, se cargó el reactor con una mezcla de poliol portador y macrómero, inundado con nitrógeno y calentado hasta la temperatura de síntesis de 125 ó 130°C. En algunas síntesis, se añadió adicionalmente poliol injertado como semilla además del poliol portador y el macrómero en la carga inicial para la reacción. En un grupo adicional de experimentos, únicamente se colocó inicialmente parte del macrómero en el reactor. La cantidad restante fue introducida en el reactor a través de una corriente independiente de alimentación durante la síntesis. El comienzo y el fin de la introducción de macrómero se muestran en la tabla 3. El resto de la mezcla de reacción, que incluye poliol portador adicional, iniciador, los monómeros y el moderador de la reacción, fue colocada en al menos dos vasos de dosificación adicionales. La síntesis de los polioles injertados se llevó a cabo alimentando las materias primas a partir de los vasos de dosificación adicionales con una velocidad de dosificación constante a través de un mezclador estático en línea dentro del reactor. El tiempo de adición para la mezcla de monómero/moderador fue de 150 ó 180 minutos, mientras que la mezcla de poliol/iniciador fue dosificada en el reactor durante 165 ó 195 minutos. Después de un período de tiempo adicional posterior a la reacción de 10 a 30 minutos a la temperatura de reacción, se transfirió el poliol injertado crudo a través de la válvula de salida del fondo en un recipiente de vidrio. El producto fue posteriormente liberado de los monómeros que no reaccionaron y de otros compuestos volátiles a presión reducida (<0,1 mbar) a una temperatura de 135°C. El producto final fue posteriormente estabilizado con antioxidantes.

Tabla 1: Poliol injertado, fabricado en procedimiento de semi-lotes

| Ensayo                    | Poliol 1<br>Ejemplo comparativo | Poliol 2<br>Ejemplo comparativo | Poliol 3<br>Ejemplo comparativo | Poliol 4<br>Ejemplo comparativo | Poliol 5<br>Ejemplo comparativo | Poliol 6<br>Ejemplo comparativo | Poliol 7 n.e.    |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|
| Temperatura (°C)          | 125                             | 125                             | 125                             | 125                             | 125                             | 125                             | 125              |
| P. inicio (bar)           | 0                               | 0                               | 0                               | 0                               | 0                               | 0                               | 0                |
| Reactor                   |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                  |
| Poliol vehículo (g)       | poliol 8 156,81                 | poliol 8 155,16                 | poliol 8 155,16                 | poliol 8 291,30                 | poliol 9 298,91                 | poliol 10 64,39                 | poliol 11 179,38 |
| Macrómero (g)             | Mac. 1 10,99                    | Mac. 2 14,39                    | Mac. 3 14,39                    | Mac. 3 68,02                    | Mac. 3 52,32                    | Mac. 3 6,54                     | Mac. 4 16,80     |
| Siembr                    | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -                               | -                |
| Dosificación 1            |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                  |
| Acrlitrilo (g)            | 87,19                           | 87,19                           | 87,19                           | 174,38                          | 174,38                          | 36,33                           | 69,99            |
| Estireno (g)              | 174,41                          | 174,41                          | 174,41                          | 348,82                          | 348,82                          | 72,67                           | 140,01           |
| N-dodecitril (g)          | 2,75                            | 2,75                            | 2,75                            | 5,49                            | 4,49                            | 1,14                            | 2,21             |
| Tiempo dosificación (min) | 150                             | 150                             | 150                             | 150                             | 150                             | 150                             | 150              |
| Dosificación 2            |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                  |
| Poliol vehículo (g)       | poliol 8 166,64                 | poliol 8 164,89                 | poliol 8 164,89                 | poliol 8 309,56                 | poliol 9 317,65                 | poliol 10 68,42                 | poliol 11 190,63 |
| Iniciador (g)             | Iniciador 1 1,22                | Iniciador 1 1,22                | Iniciador 1 1,22                | Iniciador 1 2,43                | Iniciador 1 2,43                | Iniciador 1 0,51                | Iniciador 1 0,98 |
| Tiempo dosificación (min) | 165                             | 165                             | 165                             | 165                             | 165                             | 165                             | 165              |
| Datos característ.        |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                  |

(continuación)

| Ensayo                                  | Poliol 1<br>Ejemplo comparativo | Poliol 2<br>Ejemplo comparativo | Poliol 3<br>Ejemplo comparativo | Poliol 4<br>Ejemplo comparativo | Poliol 5<br>Ejemplo comparativo | Poliol 6<br>Ejemplo comparativo | Poliol 7 n.e. |
|-----------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|
| Viscosidad (mPas)                       | 4900                            | 3800                            | 3900                            | 5800                            | 3600                            | 3200                            | 7600          |
| Contenido grasas (% peso)               | 45                              | 45                              | 45                              | 45                              | 45                              | 42                              | 35            |
| * n.e. = no de acuerdo con la invención |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |                                 |               |

# ES 2 314 649 T3

TABLA 2

*Poliol injertado, fabricado en procedimiento de semi-lotes*

| Ensayo                                 | Poliol 12           | Poliol 13 n.e.   | Poliol 14 n.e.   | Poliol 15 n.e.   | Poliol 16 n.e.   | Poliol 17 n.e.   | Poliol 18 n.e.   | Poliol 19                        |
|----------------------------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------------|
| Temperatura (°C)                       | 125                 | 125              | 125              | 125              | 125              | 125              | 125              | 125                              |
| P. inicio (bar)                        | 0                   | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                | 0                                |
| Reactor                                |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                  |
| Poliol vehículo (g)                    | Poliol 20<br>358,77 | Poliol 10 74,74  | Poliol 21 363,86 | Poliol 11 356,73 | Poliol 11 727,72 | Poliol 11 600,59 | Poliol 22 617,20 | Poliol 8, Poliol 23 (1:1) 356,73 |
| Macrómero (g)                          | Mac. 3 33,60        | Mac. 4 7,00      | Mac. 5 23,10     | Mac. 6 37,80     | Mac. 6 46,20     | Mac. 6 64,80     | Mac 7 42,72      | Mac. 6 37,80                     |
| Siembra                                | -                   | -                | -                | -                | Poliol 15 180,00 | Poliol 15 231,43 | Poliol 24 184,95 | -                                |
| Dosificación 1                         |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                  |
| Acritnitrilo (g)                       | 139,99              | 29,16            | 139,99           | 139,99           | 279,97           | 359,96           | 355,96           | 139,99                           |
| Estireno (g)                           | 280,01              | 58,34            | 280,01           | 280,01           | 560,03           | 720,04           | 712,04           | 280,01                           |
| N-dodecantol (g)                       | 4,41                | 0,92             | 4,41             | 4,41             | 8,82             | 11,34            | 11,21            | 4,41                             |
| Tiempo dosificación (min)              | 150                 | 150              | 150              | 150              | 150              | 150              | 150              | 150                              |
| Dosificación 2                         |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                  |
| Poliol vehículo (g)                    | Poliol 20 381,27    | Poliol 10 79,43  | Poliol 21 386,68 | Poliol 11 379,10 | Poliol 11 773,35 | Poliol 11 638,25 | Poliol 22 655,90 | Poliol 8, Poliol 23 (1:1) 379,10 |
| Iniciador (g)                          | Iniciador 1 1,95    | Iniciador 1 0,41 | Iniciador 1 1,95 | Iniciador 1 1,95 | Iniciador 1 3,91 | Iniciador 1 5,02 | Iniciador 1 4,97 | Iniciador 1 1,95                 |
| Tiempo dosificación (min)              | 165                 | 165              | 165              | 165              | 165              | 165              | 165              | 165                              |
| Datos característ.                     |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                  |
| Viscosidad (mPas)                      | 30000               | 35000            | 5000             | 6600             | 8900             | 40000            | 17400            | 2500                             |
| Contenido grasas (% peso)              | 40                  | 35               | 35               | 35               | 35               | 45               | 45               | 35                               |
| *n.e. = no de acuerdo con la invención |                     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                  |

# ES 2 314 649 T3

TABLA 3

*Poliol injertado, fabricado de semi-lotes*

| Ensayo                    | Poliol 25<br>Ejemplo comparativo | Poliol 26<br>Ejemplo comparativo | Poliol 27                           |
|---------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Temperatura (°C)          | 125                              | 125                              | 125                                 |
| Presión inicio (bar)      | 0                                | 0                                | 0                                   |
| Reactor                   |                                  |                                  |                                     |
| Poliol vehículo (g)       | Poliol 28<br>629,07              | Poliol 29<br>610,29              | Poliol 8,<br>Poliol 23 (1:1) 356,73 |
| Macrómero (g)             | Mac. 8<br>22,26                  | Mac. 9<br>48,35                  | Mac. 10<br>37,80                    |
| Siembra                   | Poliol 30<br>193,99              | Poliol 30<br>196,19              | -                                   |
| Dosificación 1            |                                  |                                  |                                     |
| Acrlonitrilo (g)          | 360,11                           | 364,20                           | 139,99                              |
| Estireno (g)              | 720,34                           | 728,50                           | 280,01                              |
| N-dodecantol (g)          | 11,35                            | 11,47                            | 4,41                                |
| Tiempo dosificación (min) | 150                              | 150                              | 150                                 |
| Dosificación 2            |                                  |                                  |                                     |
| Poliol vehículo (g)       | Poliol 28<br>668,52              | Poliol 29<br>648,56              | Poliol 8,<br>Poliol 23 (1:1) 379,10 |
| Iniciador (g)             | Iniciador 1<br>4,97              | Iniciador 1<br>5,03              | Iniciador 1<br>1,95                 |
| Tiempo dosificación (min) | 165                              | 165                              | 165                                 |
| Dosificación 3            |                                  |                                  |                                     |
| Macrómero                 | Mac. 8<br>33,39                  | Mac. 9<br>33,30                  |                                     |
| Tiempo dosificación (min) | 13-16                            | 14,5                             |                                     |
| Datos característicos     |                                  |                                  |                                     |
| Viscosidad (mPas)         | 7300                             | 4600                             | 30000                               |
| Contenido grasas (% peso) | 45                               | 45                               | 35                                  |

Ejemplos 1-16, Ejemplos comparativos 1-3 y A hasta H

*Producción de Espumas Rígidas para Uso en Aparatos de Refrigeración (Espumado de Máquina)*

Se mezclan los diferentes polioles, estabilizadores, catalizadores con agua y el agente de soplado en las proporciones indicadas en las tablas 4-6. Se mezclaron 100 partes en peso del componente poliol con la cantidad indicada en las tablas 4-6 de una mezcla de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenileno-polimetileno que tiene un contenido de NCO de 31,5% en peso y una viscosidad de 200 mPas (25°C) en una máquina de espumado a alta presión Puromat RTM HD 30 (Elastogran GmbH). Se inyectó la mezcla de reacción en un molde que tiene las dimensiones 200 cm x 20 cm x 5 cm ó 40 cm x 70 cm x 9 cm y se permitió que se formara la espuma allí. Las propiedades y los datos de las espumas obtenidas se reportan en las tablas 4-6.

En los ejemplos comparativos A hasta H, se mezcló el poliol injertado con los otros componentes directamente en la cabeza de mezcla.

Tabla 4: Producción de espumados (máquina de espumado)

|                                        | Ejemplo comparativo 1              | Ejemplo comparativo A    | Ejemplo comparativo B    | n.º. Ej. 1                         | n.º.  Ej. 2                        | n.º. Ej. 3                         | n.º. Ej. 4                         | Ejemplo comparativo C              | Ej. 5                    |
|----------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Poliol 40                              | 20                                 | 20                       | 20                       | 20                                 | 20                                 | 20                                 | 20                                 | 20                                 | 20                       |
| Poliol 41                              | 36                                 | 16                       | 16                       | 16                                 | 16                                 | 16                                 | 16                                 | 16                                 | 16                       |
| Poliol 42                              | 30                                 | 30                       | 30                       | 30                                 | 30                                 | 30                                 | 30                                 | 30                                 | 30                       |
| Acetato de ricino                      | 7                                  | 7                        | 7                        | 7                                  | 7                                  | 7                                  | 7                                  | 7                                  | 7                        |
| Poliol 1                               | 20                                 | 20                       |                          |                                    |                                    |                                    |                                    |                                    |                          |
| Poliol 5                               |                                    |                          | 20                       |                                    |                                    |                                    |                                    |                                    |                          |
| Poliol 7                               |                                    |                          |                          | 20                                 |                                    |                                    |                                    |                                    |                          |
| Poliol 13                              |                                    |                          |                          |                                    | 20                                 |                                    |                                    |                                    |                          |
| Poliol 14                              |                                    |                          |                          |                                    |                                    | 20                                 |                                    |                                    |                          |
| Poliol 17                              |                                    |                          |                          |                                    |                                    |                                    | 20                                 |                                    |                          |
| Poliol 25                              |                                    |                          |                          |                                    |                                    |                                    |                                    | 20                                 |                          |
| Poliol 27                              |                                    |                          |                          |                                    |                                    |                                    |                                    |                                    | 20                       |
| Estabilizador 1                        | 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                      |
| Catalizador 1                          | 0,7                                | 0,7                      | 0,7                      | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                      |
| Catalizador 2                          | 0,7                                | 0,7                      | 0,7                      | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                      |
| Catalizador 3                          | 0,7                                | 0,7                      | 0,7                      | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                                | 0,7                      |
| Ciclohexano 95 %                       | 14                                 | 14                       | 14                       | 14                                 | 14                                 | 14                                 | 14                                 | 14                                 | 14                       |
| Estabilidad de fase de la mezcla [23*] | No separación después de 2 semanas | Separación en 90 minutos | Separación en 90 minutos | No separación después de 2 semanas | No separación después de 2 semanas | No separación después de 2 semanas | No separación después de 2 semanas | No separación después de 2 semanas | Separación en 30 minutos |
| Contenido de la mezcla 100:            | 139                                | 122                      | 122                      | 119                                | 120                                | 119                                | 119                                | 119                                | 125                      |

| Estabilidad de fases de<br>mezclado [23°]                             | No separación<br>después de 2<br>semanas | Separación en<br>90 minutos | Separación en<br>90 minutos | No separación<br>después de 2<br>semanas | No separación<br>después de 2<br>semanas | No separación<br>después de 2<br>semanas | No separación<br>después de 2<br>semanas | No separación<br>después de 2<br>semanas | Separación en<br>90 minutos | No separación<br>después de 2<br>semanas | Separación en<br>90 minutos |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|
| Índice                                                                | 125                                      | 125                         | 125                         | 125                                      | 125                                      | 125                                      | 125                                      | 125                                      | 125                         | 125                                      | 125                         |
| Tiempo de fraguado (s)                                                | 44                                       | 41                          | 41                          | 41                                       | 42                                       | 47                                       | 45                                       | 44                                       | 43                          |                                          |                             |
| Densidad bruta espuma<br>libre (g/l)                                  | 22,0                                     | 22,2                        | 21,3                        | 21,6                                     | 21,6                                     | 21,9                                     | 21,9                                     | 21,6                                     | 21,7                        |                                          |                             |
| Densidad de relleno (g/l)                                             | 31,8                                     | 31,9                        | 31,2                        | 31,7                                     | 31,5                                     | 31,5                                     | 32,2                                     | 32,0                                     | 31,7                        |                                          |                             |
| Factor de flujo (densidad<br>de relleno mín./densidad<br>libre bruta) | 1,45                                     | 1,44                        | 1,46                        | 1,47                                     | 1,46                                     | 1,44                                     | 1,47                                     | 1,48                                     | 1,46                        |                                          |                             |
| Células abiertas [%]                                                  | 6                                        | 7                           | 4                           | 6                                        | 4                                        | 5                                        | 8                                        | 6                                        | 6                           |                                          |                             |
| Conductividad calórica<br>[mW/mK]                                     | 19,3                                     | 19,2                        | 19,6                        | 19,8                                     | 19,5                                     | 19,4                                     | 19,2                                     | 19,4                                     | 19,3                        |                                          |                             |
| Fuerza de presión (RD<br>31), 10% OP<br>[N/mm <sup>2</sup> ]          | 0,135                                    | 0,13                        | 0,14                        | 0,13                                     | 0,13                                     | 0,13                                     | 0,135                                    | 0,12                                     | 0,14                        |                                          |                             |
| * n. e. = no de acuerdo con la invención                              |                                          |                             |                             |                                          |                                          |                                          |                                          |                                          |                             |                                          |                             |

Tabla 5: Fabricación de espumado (máquina de espumado)

|                            | Ejemplo<br>comparativo 2                 | Ej. 6 n.e.                               | Ej. 7                                    | Ejemplo<br>comparativo D    | Ejemplo<br>comparativo E    | Ejemplo<br>comparativo F    | Ejemplo<br>comparativo G    | Ej. 8 n.e.                  | Ej. 9                                    |
|----------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|
| Poliol 42                  | 30                                       | 30                                       | 30                                       | 30                          | 30                          | 30                          | 30                          | 30                          | 30                                       |
| Poliol 43                  | 48                                       | 48                                       | 48                                       | 48                          | 48                          | 48                          | 48                          | 48                          | 48                                       |
| Poliol 44                  | 16                                       | 16                                       |                                          | 16                          |                             |                             |                             |                             |                                          |
| Poliol 45                  |                                          |                                          | 16                                       |                             |                             |                             |                             |                             |                                          |
| Poliol 17                  |                                          | 10                                       | 10                                       |                             |                             |                             |                             |                             |                                          |
| Poliol 25                  |                                          |                                          |                                          | 10                          | 16                          |                             |                             |                             |                                          |
| Poliol 30                  |                                          |                                          |                                          |                             |                             | 16                          |                             |                             |                                          |
| Poliol 1                   |                                          |                                          |                                          |                             |                             |                             | 16                          |                             |                                          |
| Poliol 7                   |                                          |                                          |                                          |                             |                             |                             |                             | 16                          |                                          |
| Poliol 19                  |                                          |                                          |                                          |                             |                             |                             |                             |                             | 16                                       |
| Estabilizador 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                                      |
| Catalizador 1              | 1,2                                      | 1,2                                      | 1,2                                      | 1,2                         | 1,2                         | 1,2                         | 1,2                         | 1,2                         | 1,2                                      |
| Catalizador 4              | 0,4                                      | 0,4                                      | 0,4                                      | 0,4                         | 0,4                         | 0,4                         | 0,4                         | 0,4                         | 0,4                                      |
| Catalizador 5              | 0,5                                      | 0,5                                      | 0,5                                      | 0,5                         | 0,5                         | 0,5                         | 0,5                         | 0,5                         | 0,5                                      |
| Cicloperóxano 170%         | 14                                       | 14                                       | 14                                       | 14                          | 14                          | 14                          | 14                          | 14                          | 14                                       |
| Relación de mezclas        | No separación<br>después de 2<br>semanas | No separación<br>después de 2<br>semanas | No separación<br>después de 2<br>semanas | Separación en<br>30 minutos | Separación en<br>30 minutos | Separación en<br>30 minutos | Separación en<br>30 minutos | Separación en<br>90 minutos | No separación<br>después de 2<br>semanas |
| Relación de mezcla<br>100: | 125                                      | 116                                      | 116                                      | 116                         | 119                         | 120                         | 122                         | 120                         | 114                                      |
| Índice                     | 117                                      | 117                                      | 117                                      | 117                         | 117                         | 117                         | 117                         | 117                         | 117                                      |
| Tiempo de fraguado [s]     | 39                                       | 41                                       | 40                                       | 41                          | 38                          | 42                          | 45                          | 44                          | 44                                       |

|                                                                      | Ejemplo<br>comparativo 2 | Ej. 6 n.e. | Ej. 7 | Ejemplo<br>comparativo D | Ejemplo<br>comparativo E | Ejemplo<br>comparativo F | Ejemplo<br>comparativo G | Ej. 8 n.e. | Ej. 9 |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------|-------|
| Densidad bruta espuma<br>libre [g/l]                                 | 24,4                     | 24,3       | 23,7  | 24,0                     | 23,9                     | 23,3                     | 24,3                     | 23,8       | 24,0  |
| Densidad de relleno<br>mínima [g/l]                                  | 31,9                     | 32,2       | 31,8  | 32,4                     | 31,8                     | 31,5                     | 32,3                     | 31,7       | 32,2  |
| Factor de flujo (densidad<br>de relleno mín/densidad<br>libre bruta) | 1,31                     | 1,33       | 1,34  | 1,35                     | 1,33                     | 1,35                     | 1,33                     | 1,33       | 1,34  |
| Celdas abiertas [%]                                                  | 6                        | 5          | 7     | 4                        | 5                        | 5                        | 6                        | 4          | 5     |
| Conductividad calórica<br>[mW/mK]                                    | 19,7                     | 19,5       | 20,1  | 19,8                     | 19,7                     | 19,5                     | 19,7                     | 20,0       | 19,8  |
| Fuerza de presión (RD<br>31), 10 % OP<br>[N/mm <sup>2</sup> ]        | 0,15                     | 0,15       | 0,14  | 0,15                     | 0,15                     | 0,16                     | 0,14                     | 0,15       | 0,15  |
| * n.e. = no de acuerdo con la invención                              |                          |            |       |                          |                          |                          |                          |            |       |

Tabla 6: Fabricación de espumado (máquina de espumado)

|                                      | Ejemplo<br>comparativo 3      | Ejemplo<br>comparativo H    | Ej. 10 n.e.                   | Ej. 11 n.e.                   | Ej. 12 n.e.                   | Ej. 13 n.e.                   | Ej. 14 n.e.                   | Ej. 15 n.e.                   | Ej. 16 n.e.                   |
|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| poliol 42                            | 20                            | 20                          | 20                            | 20                            | 20                            | 20                            | 20                            | 20                            | 20                            |
| poliol 43                            | 56,6                          | 56,6                        | 56,6                          | 56,6                          | 56,6                          | 56,6                          | 56,6                          | 56,6                          | 56,6                          |
| poliol 44                            | 18                            |                             |                               |                               |                               |                               |                               |                               |                               |
| poliol 25                            |                               | 18                          |                               |                               |                               |                               |                               |                               |                               |
| poliol 17                            |                               |                             | 18                            | 18                            | 18                            | 18                            | 18                            | 18                            | 18                            |
| Estabilizador 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                           |
| Catalizador 1                        | 0,9                           | 1,2                         | 1,2                           | 0,9                           | 0,9                           | 2,5                           | 2,0                           | 2,2                           | 0,6                           |
| Catalizador 4                        | 0,4                           | 0,4                         | 0,4                           | 0,4                           | 0,4                           | 0,6                           | 0,8                           | 0,6                           | 0,4                           |
| Catalizador 5                        | 0,5                           | 0,5                         | 0,5                           | 0,5                           | 0,5                           | 1,0                           | 1,2                           | 0,9                           | 0,5                           |
| Ciclopentano                         | 14                            | 14                          | 14                            | 9,8                           | 12                            |                               |                               |                               | 8                             |
| Isopentano                           |                               |                             |                               | 4,2                           |                               |                               |                               |                               | 3,5                           |
| Isobutano                            |                               |                             |                               | 2                             |                               |                               |                               |                               |                               |
| HFC 245fa                            |                               |                             |                               |                               |                               | 35                            |                               |                               |                               |
| HFC 365mfc                           |                               |                             |                               |                               |                               |                               | 35                            |                               |                               |
| HFC 141 b                            |                               |                             |                               |                               |                               |                               |                               | 35                            |                               |
| Ácido fórmico                        |                               |                             |                               |                               |                               |                               |                               |                               | 4,5                           |
| Estabilidad de fases<br>poliol [23°] | No separación<br>en 2 semanas | Separación en<br>30 minutos | No separación<br>en 2 semanas | No separación<br>en 2 semanas | No separación<br>en 2 semanas | No separación<br>en 2 semanas | No separación<br>en 2 semanas | No separación<br>en 2 semanas | No separación<br>en 2 semanas |
| Relación de mezcla<br>100:           | 125                           | 119                         | 119                           | 119                           | 119                           | 99                            | 99                            | 100                           | 117                           |
| Índice                               | 117                           | 117                         | 117                           | 117                           | 117                           | 117                           | 117                           | 117                           | 117                           |
| Tiempo de fraguado [s]               | 43                            | 41                          | 41                            | 38                            | 41                            | 38                            | 42                            | 39                            | 38                            |

(continuación)

|                                                                    | Ejemplo<br>comparativo 3 | Ejemplo<br>comparativo H | Ej.10 | Ej. 11 n.e. | Ej. 12 n.e. | Ej. 13 n.e. | Ej. 14 n.e. | Ej. 15 n.e. | Ej. 16 n.e. |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Densidad bruta espuma<br>libre [g/l]                               | 23,8                     | 22,5                     | 23,8  | 22,3        | 23,0        | 22,5        | 22,0        | 21,6        | 20,8        |
| Densidad mínima de<br>relleno [g/l]                                | 31,6                     | 30,1                     | 31,9  | 30,1        | 31,0        | 28,8        | 29,5        | 30,6        | 28,3        |
| Factor de flujo (densidad<br>relleno mín./densidad<br>libre bruta) | 1,33                     | 1,34                     | 1,34  | 1,35        | 1,35        | 1,30        | 1,34        | 1,42        | 1,36        |
| Celdas abiertas [%]                                                | 6                        | 6                        | 6     | 7           | 6           | 5           | 5           | 4           | 6           |
| Conductividad calórica<br>[mW/mK]                                  | 20,0                     | 19,7                     | 19,8  | 20,3        | 19,8        | 17,9        | 18,7        | 16,8        | 19,6        |
| Fuerza de presión (RD<br>31) 10 % OP,<br>[N/mm <sup>2</sup> ]      | 0,15                     | 0,15                     | 0,15  | 0,15        | 0,14        | 0,13        | 0,14        | 0,13        | 0,13        |
| Encauchado a 24 h,<br>5 Min. 10 %<br>Overpack [mm]                 | 92,0                     | 90,9                     | 91,2  | 91,0        | 91,4        | 91,3        | 91,3        | 91,1        | 91,9        |

\* n.e. = no de acuerdo con la invención

## ES 2 314 649 T3

Ejemplos 17 a 23 y Ejemplos comparativos 4 a 6 e I hasta U

### *Producción de Elementos Sándwich*

- 5 Se preparó un componente polioliol a partir de los materiales de partida enlistados en las tablas 4, 5 y 6 y reaccionó en las proporciones de mezcla indicadas sobre una unidad de doble correa con una mezcla de diisocianato de difenilmetano y poliisocianato de polifenileno-polimetileno que tiene un contenido de NCO de 31,0% en peso y una viscosidad de 520 mPas (25°C) para producir un elemento sándwich que tiene un espesor de 80 mm ó 120 mm. En los ejemplos comparativos I hasta U, el polioliol injertado o una mezcla estable durante el almacenamiento que incluyen polioliol injertado y polioliol 42 fueron mezclados con los otros componentes directamente en la cabeza de la mezcla.

- 15 Las materias primas utilizadas y las propiedades de los elementos sándwich se reportan en las tablas 3 a 5. Todas las espumas rígidas en todos los ejemplos y ejemplos comparativos conforman al grupo de conductividad térmica 25 como se especifica en la norma DIN 18 164 Parte 1.

20 (Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 7

|                                      | Ejemplo<br>comparativo 4      | Ejemplo<br>comparativo I | Ejemplo<br>comparativo J | Ejemplo comparativo<br>K | Ejemplo comparativo<br>L | Ej. 17 n.e.                   | Ej. 18 n.e.                   | Ej. 19 n.e.                   |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| poliol 46                            | 20                            | 20                       | 20                       | 20                       | 20                       | 20                            | 20                            | 20                            |
| poliol 47                            | 18,5                          | 18,5                     | 18,5                     | 18,5                     | 18,5                     | 18,5                          | 18,5                          | 18,5                          |
| poliol 48                            | 16                            | 16                       | 16                       | 16                       | 16                       | 16                            | 16                            | 16                            |
| poliol 49                            | 20                            | 20                       | 20                       | 20                       | 20                       | 20                            | 20                            | 20                            |
| poliol 50                            | 10                            | 10                       | 10                       | 10                       | 10                       | 10                            | 10                            | 10                            |
| glicerina                            | 2                             | 2                        | 2                        | 2                        | 2                        | 2                             | 2                             | 2                             |
| dipropilenglicol                     | 0,2                           | 0,2                      | 0,2                      | 0,2                      | 0,2                      | 0,2                           | 0,2                           | 0,2                           |
| poliol 26                            |                               | 2,5                      | 5                        |                          |                          |                               |                               |                               |
| poliol 52                            |                               | 2                        |                          | 2                        |                          |                               |                               |                               |
| poliol 25                            |                               |                          |                          | 2,5                      |                          |                               |                               |                               |
| poliol 5                             |                               |                          |                          |                          | 5                        |                               |                               |                               |
| poliol 7                             |                               |                          |                          |                          |                          | 5                             |                               |                               |
| poliol 13                            |                               |                          |                          |                          |                          |                               | 5                             |                               |
| poliol 20                            |                               |                          |                          |                          |                          |                               |                               | 5                             |
| Medios de<br>protección llama 1      | 12                            | 12                       | 12                       | 12                       | 12                       | 12                            | 12                            | 12                            |
| Estabilizador 3                      | 1                             | 1,5                      | 1                        | 1,5                      | 1                        | 1                             | 1,5                           | 1                             |
| Catalizador 1                        | 4,6                           | 4,6                      | 4,6                      | 4,6                      | 4,6                      | 4,6                           | 4,6                           | 4,6                           |
| Agua                                 | 2,5                           | 2,5                      | 2,5                      | 2,5                      | 2,5                      | 2,5                           | 2,5                           | 2,5                           |
| n-pentano                            | 7,0                           | 7,0                      | 7,0                      | 7,0                      | 7,0                      | 7,0                           | 7,0                           | 7,0                           |
| Estabilidad de fases<br>poliol [23°] | No separación en<br>2 semanas | Separación en 1<br>hora  | Separación en 1<br>hora  | Separación en 1<br>hora  | Separación en 1<br>hora  | No separación en 2<br>semanas | No separación en 2<br>semanas | No separación en 2<br>semanas |
| Relación de mezcla<br>100:           | 119                           | 119                      | 119                      | 119                      | 119                      | 119                           | 119                           | 119                           |

|                                         | Ejemplo<br>comparativo 4 | Ejemplo<br>comparativo I | Ejemplo<br>comparativo J | Ejemplo<br>comparativo K | Ejemplo<br>comparativo L | Ej. 17 n.e. | Ej. 18 n.e. | Ej. 19 n.e. |
|-----------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Tiempo inicio [s]                       | 15                       | 14                       | 15                       | 15                       | 14                       | 16          | 16          | 15          |
| Tiempo fregado [s]                      | 45                       | 44                       | 46                       | 45                       | 44                       | 45          | 46          | 46          |
| Densidad bruta (g/l)                    | 42                       | 43                       | 42                       | 44                       | 41                       | 42          | 42          | 43          |
| Espesor de elemento<br>[mm]             | 80                       | 80                       | 80                       | 80                       | 80                       | 80          | 80          | 80          |
| Prueba de pin [N]                       | 168                      | 195                      | 221                      | 203                      | 228                      | 231         | 219         | 227         |
| Celdas abiertas [%]                     | 8                        | 9                        | 7                        | 8                        | 6                        | 9           | 10          | 8           |
| Fire standard<br>(DIN 41 02)            | B3                       | B3                       | B3                       | B3                       | B3                       | B3          | B3          | B3          |
| Endurecimiento en 3<br>bordes           |                          | 2                        | 1-2                      | 2                        | 1-2                      | 1-2         | 1-2         | 1-2         |
| Frecuencia de salida                    | 3                        | 2                        | 1-2                      | 2                        | 1-2                      | 1-2         | 1-2         | 1-2         |
| Estructura espuma                       | 2                        | 2                        | 2                        | 2                        | 2                        | 2           | 2           | 2           |
| * n.e. = no de acuerdo con la invención |                          |                          |                          |                          |                          |             |             |             |

Tabla 8

|                                      | Ejemplo comparativo<br>B | Ejemplo comparativo<br>M | Ejemplo comparativo<br>N | Ejemplo comparativo O | Ejemplo comparativo P | I Ej. 20     | Ej. 21 n.e.   |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|---------------|
| poliol 46                            | 51,15                    | 51,15                    | 51,15                    | 51,15                 | 51,15                 | 51,15        | 51,15         |
| poliol 51                            | 5                        | 5                        | 5                        | 5                     | 5                     | 5            | 5             |
| glicerina                            | 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           |
| poliol 26                            |                          | 2,5                      | 5                        |                       |                       |              |               |
| poliol 52                            |                          | 2                        |                          | 2                     |                       |              |               |
| poliol 25                            |                          |                          |                          | 2,5                   |                       |              |               |
| poliol 1                             |                          |                          |                          |                       | 5                     |              |               |
| poliol 12                            |                          |                          |                          |                       |                       | 5            |               |
| poliol 17                            |                          |                          |                          |                       |                       |              | 5             |
| Medios protección flama 1            | 20                       | 20                       | 20                       | 20                    | 20                    | 20           | 20            |
| Medios protección flama 2            | 5                        | 5                        | 5                        | 5                     | 5                     | 5            | 5             |
| Medios protección flama 3            | 12,5                     | 12,5                     | 12,5                     | 12,5                  | 12,5                  | 12,5         | 12,5          |
| Estabilizador 4                      | 1,3                      | 1,3                      | 0,5                      | 0,5                   | 0,5                   | 0,5          | 0,5           |
| Estabilizador 5                      | 0,5                      | 0,5                      | 0,5                      | 0,5                   | 0,5                   | 0,5          | 0,5           |
| Catalizador 6                        | 3,1                      | 3,1                      | 3,1                      | 3,1                   | 3,1                   | 3,1          | 3,1           |
| Agua                                 | 2,55                     | 2,55                     | 2,55                     | 2,55                  | 2,55                  | 2,55         | 2,55          |
| n-pentano                            | 6,0                      | 6,0                      | 6,0                      | 6,0                   | 6,0                   | 6,0          | 6,0           |
| Estabilizad de fases<br>poliol [23*] | en 2 semanas             | en 1 semana              | en 1 semana              | en 1 semana           | en 1 semana           | en 4 semanas | en 2 semanas  |
|                                      | no separación            | separación               | separación               | separación            | separación            | separación   | no separación |
| Relación de mezcla<br>100:           | 126                      | 126                      | 126                      | 126                   | 126                   | 126          | 126           |
| Tiempo de inicio [s]                 | 17                       | 18                       | 16                       | 17                    | 17                    | 18           | 19            |

(continuación)

|                                         | Ejemplo comparativo<br>6 | Ejemplo comparativo<br>M | Ejemplo comparativo<br>N | Ejemplo comparativo O | Ejemplo comparativo P | Ej. 20 | Ej. 21 n.e. |
|-----------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------|-------------|
| Tiempo de fraguado [s]                  | 45                       | 45                       | 44                       | 46                    | 45                    | 46     | 45          |
| Densidad bruta [g/l]                    | 40                       | 41                       | 41                       | 29                    | 39                    | 41     | 39          |
| Espeor elemento (mm)                    | 120                      | 120                      | 120                      | 120                   | 120                   | 120    | 120         |
| Prueba de pin [N]                       | 120                      | 180                      | 210                      | 191                   | 201                   | 225    | 202         |
| Celdas abiertas [%]                     | 8                        | 10                       | 7                        | 6                     | 9                     | 8      | 10          |
| Estándar fuego (DIN 4102)               | B2                       | B2                       | B2                       | B2                    | B2                    | B2     | B2          |
| Endurecimiento en bordes                | 3                        | 2                        | 1-2                      | 2                     | 1-2                   | 1-2    | 1-2         |
| Frecuencia de salida                    | 3                        | 2                        | 1-2                      | 2                     | 1-2                   | 1-2    | 1-2         |
| Estructura de espuma                    | 2                        | 2                        | 2                        | 2                     | 2                     | 2      | 2           |
| * n.e. = no de acuerdo con la invención |                          |                          |                          |                       |                       |        |             |

Tabla 9

|                                   | Ejemplo comparativo 7      | Ejemplo comparativo Q | Ejemplo comparativo R | Ejemplo comparativo S | Ejemplo comparativo T | Ej. 22                     | Ej. 23                     | Ejemplo comparativo U |
|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| poliol 53                         | 31,14                      | 31,14                 | 31,14                 | 31,14                 | 31,14                 | 31,14                      | 31,14                      | 31,14                 |
| poliol 22                         | 38,47                      | 38,47                 | 38,47                 | 38,47                 | 38,47                 | 38,47                      | 38,47                      | 38,47                 |
| poliol 26                         |                            | 2,5                   | 5                     |                       |                       |                            |                            |                       |
| poliol 52                         |                            | 2                     |                       | 2                     |                       |                            |                            |                       |
| poliol 25                         |                            |                       |                       | 2,5                   |                       |                            |                            |                       |
| poliol 3                          |                            |                       |                       |                       | 5                     |                            |                            |                       |
| poliol 7                          |                            |                       |                       |                       |                       | 5                          |                            |                       |
| poliol 14                         |                            |                       |                       |                       |                       |                            | 5                          |                       |
| poliol 18                         |                            |                       |                       |                       |                       |                            |                            | 5                     |
| dipropilenglicol                  | 20,25                      | 20,25                 | 20,25                 | 20,25                 | 20,25                 | 20,25                      | 20,25                      | 20,25                 |
| etilenglicol                      | 3,3                        | 3,3                   | 3,3                   | 3,3                   | 3,3                   | 3,3                        | 3,3                        | 3,3                   |
| Estabilizador 6                   | 3,12                       | 3,12                  | 3,12                  | 3,62                  | 3,12                  | 3,12                       | 3,12                       | 3,12                  |
| Catalizador 2                     | 0,32                       | 0,32                  | 0,32                  | 0,32                  | 0,32                  | 0,32                       | 0,32                       | 0,32                  |
| Catalizador 7                     | 2,93                       | 2,93                  | 2,93                  | 2,93                  | 2,93                  | 2,93                       | 2,93                       | 2,93                  |
| Agua                              | 0,47                       | 0,47                  | 0,47                  | 0,47                  | 0,47                  | 0,47                       | 0,47                       | 0,47                  |
| Ciclopentano                      | 17                         | 17                    | 17                    | 17                    | 17                    | 17                         | 17                         | 17                    |
| Estabilidad de fases poliol [23*] | No separación en 2 semanas | Separación en 1 hora  | Separación en 1 hora  | Separación en 1 hora  | Separación en 1 hora  | No separación en 2 semanas | No separación en 2 semanas | Separación en 1 hora  |
| Relación de mezcla 100:           | 300                        | 300                   | 300                   | 300                   | 300                   | 300                        | 300                        | 300                   |
| Tiempo de inicio                  | 18                         | 16                    | 17                    | 19                    | 18                    | 18                         | 17                         | 18                    |
| Tiempo de fraguado                | 30                         | 28                    | 30                    | 30                    | 29                    | 30                         | 30                         | 28                    |
| Densidad bruta                    | 69                         | 68                    | 70                    | 70                    | 69                    | 70                         | 71                         | 69                    |
| Espesor elemento (mm)             | 80                         | 80                    | 80                    | 80                    | 80                    | 80                         | 80                         | 80                    |

(continuación)

|                           | Ejemplo<br>comparativo 7 | Ejemplo<br>comparativo Q | Ejemplo<br>comparativo R | Ejemplo<br>comparativo S | Ejemplo<br>comparativo T | Ej. 22 | Ej. 23 | Ejemplo<br>comparativo U |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|--------|--------------------------|
| Celdas abiertas [%]       | 7                        | 6                        | 7                        | 9                        | 5                        | 5      | 6      | 7                        |
| Estándar fuego (DIN 4102) | B3                       | B3                       | B3                       | B3                       | B3                       | B3     | B3     | B3                       |
| Endurecimiento en bordes  | 3                        | 2                        | 1-2                      | 2                        | 1-2                      | 1-2    | 1-2    | 1-2                      |
| Frecuencia de salida      | 3                        | 2                        | 1-2                      | 2                        | 1-1                      | 1-2    | 1-2    | 1-2                      |
| Estructura espuma         | 2                        | 2                        | 2                        | 2                        | 2                        | 2      | 2      | 2                        |

## ES 2 314 649 T3

### Materias Primas Utilizadas

Macrómero 1: éster de monofumarato,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,54, en el cual el segundo grupo ácido ha reaccionado con óxido de propileno, partiendo de un alcohol de poliéter con base en glicerol, óxido de propileno, óxido de etileno; número de hidroxilo del poliol base: 25 mg de KOH/g.

Macrómero 2: aducto 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter,  $\epsilon'$  (23°C C., 1000 Hz) = 5,72, con base en sorbitol, óxido de propileno, aproximadamente 15% de óxido de etileno; número de hidroxilo del poliol base: 18 mg de KOH/g.

Macrómero 3: aducto de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,83, con base en sorbitol, óxido de propileno, aproximadamente 20% de óxido de etileno; número de hidroxilo del poliol base: 18 mg de KOH/g.

Macrómero 4: aducto de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 7,87, con base en glicerol, óxido de propileno, aproximadamente 73% de óxido de etileno; número de hidroxilo del poliol base: 42 mg de KOH/g.

Macrómero 5: aducto de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 8,31, con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, aproximadamente 74% de óxido de etileno, cuyos átomos de hidrógeno reactivos del isocianato han reaccionado parcialmente con TDI antes de la reacción con TMI; número de hidroxilo del poliol base: 24 mg de KOH/g.

Macrómero 6: aducto de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 8,17, con base en glicerol, óxido de propileno, aproximadamente 73% de óxido de etileno, cuyos átomos de hidrógeno reactivos del isocianato han reaccionado parcialmente con TDI antes de la reacción con TMI; número de hidroxilo del poliol base: 42 mg de KOH/g.

Macrómero 7: éster de monofumarato,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,64, en el cual el segundo grupo ácido ha reaccionado con óxido de propileno, partiendo de un alcohol de poliéter con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, óxido de etileno; número de hidroxilo del poliol base: 27 mg de KOH/g.

Macrómero 8: aducto de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,75, con base en sorbitol, óxido de propileno, aproximadamente 25% de óxido de etileno; número de hidroxilo del poliol base: 18 mg de KOH/g.

Macrómero 9: aducto de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol de poliéter,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,42, con base en sorbitol, óxido de propileno, aproximadamente 22% de óxido de etileno; número de hidroxilo del poliol base: 18 mg de KOH/g.

Macrómero 10: aducto de 3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato (TMI) de un alcohol poliéster,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 7,47, con base en ácido adípico y etilén glicol; número de hidroxilo del poliol base: 55 mg de KOH/g.

Poliol 1: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 88 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 4900 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 4,89, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción de masa de 1:2 en un poliol portador con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g.

Poliol 2: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 88 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 3800 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 4,94, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g.

Poliol 3: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 88 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 3900 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,04, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g.

Poliol 4: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 88 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 5800 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,41, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g.

Poliol 5: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 88 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 3600 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,31, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol, óxido de propileno y aproximadamente 7 - 8% de óxido de etileno: 160 mg de KOH/g.

## ES 2 314 649 T3

Poliol 6: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 35 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 3200 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,03, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en dipropilén glicol, óxido de propileno y aproximadamente 25% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 63 mg de KOH/g.

Poliol 7: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 23 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 4900 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,14, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol, óxido de propileno, aproximadamente 73% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 42 mg de KOH/g.

Poliol 8: alcohol de poliéter con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 7,37.

Poliol 9: alcohol de poliéter con base en glicerol, óxido de propileno y óxido de etileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 8,10.

Poliol 10: alcohol de poliéter con base en dipropilén glicol, óxido de propileno y óxido de etileno, número de hidroxilo: 63 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 9,83.

Poliol 11: alcohol de poliéter con base en glicerol, óxido de propileno, óxido de etileno, número de hidroxilo: 42 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 8,27.

Poliol 12: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 114 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 40% en peso y una viscosidad a 25°C de 30 000 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,89, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en polietilén glicol, número de hidroxilo: 190 mg de KOH/g.

Poliol 13: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 35 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 35% en peso y una viscosidad a 25°C de 35 000 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,38, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en dipropilén glicol, óxido de propileno, óxido de etileno, aproximadamente 25% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 63 mg de KOH/g.

Poliol 14: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 16 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 35% en peso y una viscosidad a 25°C de 5000 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,46, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, óxido de etileno, aproximadamente 75% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 24 mg de KOH/g.

Poliol 15: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 27 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 35% en peso y una viscosidad a 25°C de 6600 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,40, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol, óxido de propileno, aproximadamente 73% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 42 mg de KOH/g.

Poliol 16: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 27 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 35% en peso y una viscosidad a 25°C de 8900 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,78, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol, óxido de propileno, aproximadamente 73% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 42 mg de KOH/g.

Poliol 17: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 23 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 40 000 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,59, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol, óxido de propileno, aproximadamente 73% de óxido de etileno, peso molecular  $M_w$  = 3500 g/mol.

Poliol 18: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 14 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 17 400 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,78, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en sorbitol, óxido de propileno, aproximadamente 10% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 26 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 4,86.

Poliol 19: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 133 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 35% en peso y una viscosidad a 25°C de 2500 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,98, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en una mezcla de poliol portador (1:1) con base en trimetilolpropano y óxido de propileno; número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g, peso molecular  $M_w$  = 1000 g/mol, y con base en trimetilolpropano y óxido de etileno, número de hidroxilo: 250 mg de KOH/g.

Poliol 20: polietilén glicol, número de hidroxilo 190 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 7,06.

## ES 2 314 649 T3

Poliol 21: alcohol de poliéter con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, aproximadamente 74% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 24 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 7,15.

5 Poliol 22: alcohol de poliéter con base en sorbitol, óxido de propileno y óxido de etileno, aproximadamente 10% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 26 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 7,34.

Poliol 23: alcohol de poliéter con base en trimetilolpropano, óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 6,80.

10 Poliol 24: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 28 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 41% en peso y una viscosidad a 25°C de 4500 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 4,41, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol, óxido de etileno y óxido de propileno, aproximadamente 11% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 48 mg de KOH/g.

15 Poliol 25: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 19 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 7300 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 4,63, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol y óxido de propileno, aproximadamente 14% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 35 mg de KOH/g.

20 Poliol 26: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 31 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 45% en peso y una viscosidad a 25°C de 4600 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 4,59, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol y óxido de propileno, aproximadamente 11% de óxido de etileno; número de hidroxilo: 56 mg de KOH/g.

25 Poliol 27: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 133 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 35% en peso y una viscosidad a 25°C de 30 000 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 5,89, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en una mezcla de poliol portador (1:1) con base en trimetilolpropano y óxido de propileno; número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g, peso molecular  $M_w$  = 1000 g/mol, y con base en trimetilolpropano y óxido de etileno, número de hidroxilo: 250 mg de KOH/g.

30 Poliol 28: alcohol de poliéter con base en glicerol, óxido de propileno, número de hidroxilo: 35 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 12,22.

35 Poliol 29: alcohol de poliéter con base en glicerol, óxido de propileno, número de hidroxilo: 56 mg de KOH/g,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 9,87.

40 Poliol 30: poliol injertado que tiene un número de hidroxilo de 31 mg de KOH/g, un contenido de sólidos del 44% en peso y una viscosidad a 25°C de 4500 mPas,  $\epsilon'$  (23°C, 1000 Hz) = 4,48, preparado por medio de polimerización *in situ* de acrilonitrilo y estireno en una proporción en masa de 1:2 en un poliol portador con base en glicerol, óxido de propileno, aproximadamente 14% de óxido de etileno, número de hidroxilo: 56 mg de KOH/g.

Poliol 40: alcohol de poliéter con base en sorbitol, óxido de propileno, número de hidroxilo: 500 mg de KOH/g.

45 Poliol 41: alcohol de poliéter con base en sacarosa, pentaeritritol, dietilén glicol y óxido de propileno, número de hidroxilo: 400 mg de KOH/g.

Poliol 42: alcohol de poliéter derivado de toluenodiamina vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, número de hidroxilo: 400 mg de KOH/g.

50 Poliol 43: alcohol de poliéter con base en sacarosa, glicerol y óxido de propileno, número de hidroxilo: 450 mg de KOH/g.

55 Poliol 44: alcohol de poliéter con base en trimetilolpropano y óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g.

Poliol 45: alcohol de poliéter con base en toluenodiamina vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, número de hidroxilo: 160 mg de KOH/g.

60 Poliol 46: alcohol de poliéter con base en sacarosa, glicerol y óxido de propileno, número de hidroxilo: 490 mg de KOH/g.

Poliol 47: alcohol de poliéter con base en sacarosa, dietilén glicol y óxido de propileno, número de hidroxilo: 440 mg de KOH/g.

65 Poliol 48: alcohol de poliéter con base en propilén glicol y óxido de propileno, número de hidroxilo: 105 mg de KOH/g.

Poliol 49: alcohol de poliéter con base en sorbitol y óxido de propileno, número de hidroxilo: 340 mg de KOH/g.

## ES 2 314 649 T3

Poliol 50: alcohol de poliéster con base en ácido graso dimérico industrial, glicerol, número de hidroxilo: 400 mg de KOH/g.

5      Poliol 51: alcohol de poliéster con base en etilendiamina y óxido de propileno, número de hidroxilo: 770 mg de KOH/g.

Poliol 52: alcohol de poliéster con base en propilén glicol y óxido de propileno, número de hidroxilo: 250 mg de KOH/g.

10      Poliol 53: alcohol de poliéster preparado a partir de ácido adípico, anhídrido ftálico, ácido oleico y 1,1,1-trimetilolpropano, número de hidroxilo: 385 mg de KOH/g.

Retardante de llama 1: triscloropropil fosfato.

15      Retardante de llama 2: dietil etanofosfonato.

Retardante de llama 3: Ixol.RTM.) B251, Solvay AG.

20      Estabilizante 1: Tegostab.RTM. B8467, Degussa AG.

Estabilizante 2: Tegostab.RTM.) B8461, Degussa AG.

Estabilizante 3: OS340, Bayer AG.

25      Estabilizante 4: Tegostab.RTM. B8466, Degussa AG.

Estabilizante 5: Dabco.RTM. DC5103, Air Products.

30      Estabilizante 6: mezcla 1:1 de Tegostab.RTM. B8461 y Tegostab.RTM. B8409, Degussa AG.

Catalizador 1: N,N-dimetilciclohexilamina.

Catalizador 2: Lupragen.RTM. N301, BASF Aktiengesellschaft.

35      Catalizador 3: Dabco.RTM. T, Air Products.

Catalizador 4: Lupragen.RTM. N600, BASF Aktiengesellschaft.

40      Catalizador 5: Polycat 5, Air Products.

Catalizador 6: KX315, Elastogran GmbH.

Catalizador 7: solución con una fuerza del 47% de acetato de potasio en etilén glicol.

45      Iniciador 1: Wako.RTM. V 601, Wako Chemicals GmbH

50

55

60

65

# REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polioli injertado que puede ser preparado por medio de polimerización *in situ* de monómeros olefinicamnte insaturados en un polioli portador en presencia de un macrómero que tiene al menos un grupo olefinicamente insaturado en la molécula, en donde el polioli portador tiene una funcionalidad de 2 a 8, un número de hidroxilo en el rango de 100 a 800 mg de KOH/g y un contenido de unidades de óxido de etileno en la cadena de poliéter de al menos 30% en peso, con base en el peso molecular del polioli.
- 10 2. Un proceso para la producción de espumas de poliuretano por medio de la reacción de
  - a) poliisocianatos con
  - 15 b) compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con grupos isocianato en presencia de
  - c) catalizadores,
  - d) agentes de soplado,
  - 20 e) opcionalmente auxiliares y aditivos,en donde los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con grupos isocianato contienen al menos un polioli injertado de acuerdo con la reivindicación 1.
- 25 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los polioles injertados se utilizan en una cantidad hasta del 100% en peso, con base en el componente b.
- 30 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los polioles injertados se utilizan en una cantidad de 0,5 a 70% en peso, en cada caso con base en el componente b.
- 35 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los polioles injertados se utilizan en la producción de espumas rígidas de poliuretano de celda cerrada para uso en aparatos de refrigeración en una cantidad de 3 a 70% en peso, con base en el componente b.
- 40 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los polioles injertados se utilizan en la producción de espumas rígidas de poliuretano de celda cerrada para uso en elementos sándwich en una cantidad de 0,5 a 35% en peso, con base en el componente b.
- 45 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los polioles injertados se preparan por medio de polimerización *in situ* de monómeros etilénicamente insaturados en alcoholes de poliéter que tienen un número de hidroxilo en el rango de 100 a 800 mg de KOH/g y pueden obtenerse por medio de adición de óxidos de alquileo sobre sustancias funcionales H de partida seleccionadas del grupo que consiste de alcoholes polifuncionales, alcoholes de azúcar, aminas alifáticas y aminas aromáticas.
- 50 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los polioles injertados se preparan utilizando macrómeros etilénicamente insaturados polares que tienen una constante dieléctrica  $\epsilon'$  de acuerdo con la norma DIN 53 483 mayor que 6,0 a 23°C y 1000 Hz.
- 55 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la distribución de las partículas de polioli injertado tiene un máximo en el rango de 0,1 mm a 8 mm, preferiblemente de 0,2 a 3 mm.
- 60 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los polioles injertados tienen un tamaño bimodal de partícula claramente separado de los polímeros.