

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 254**

51 Int. Cl.:

C08G 63/181 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2010** **E 10721329 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013** **EP 2435499**

54 Título: **Poliesterpolioles de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico y oligo(óxidos de alquileo)**

30 Prioridad:

30.05.2009 EP 09007267

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

06.06.2013

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**NEFZGER, HARTMUT;
BAUER, ERIKA;
VAN DE BRAAK, JOHANNES;
SCHLOSSMACHER, JÜRGEN y
KASPEREK, SILVIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 406 254 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

Poliesterpolioles de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico y oligo(óxidos de alquilenos)

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliesterpolioles de ácido isoftálico y/o ácido tereftálico, oligo(óxidos de alquilenos) y ácido ftálico, o bien anhídrido de ácido ftálico, a los poliesterpolioles que se pueden obtener según este procedimiento, así como a su uso para la fabricación de espumas rígidas de PUR/PIR.

En la actualidad se fabrican espumas rígidas de PUR/PIR basadas principalmente en poliesterpolioles, ya que estos influyen positivamente en el retardo de la inflamación de las espumas rígidas de PUR/PIR y en la conductividad térmica. En la preparación de poliesterpolioles se usan como materias primas sobre todo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Además de los poliesterpolioles se añaden de forma ocasional polieterpolioles para mejorar el comportamiento de solubilidad de pentanos frente a los poliesterpolioles, o para reducir la fragilidad de las espumas rígidas de PUR/PIR que contienen isocianurato.

El uso de ácidos aromáticos, especialmente el uso de ácido tereftálico, en la preparación de poliesterpolioles puede conducir, sin embargo, a que estos se encuentren presentes a temperatura ambiente en forma sólida y, con ello, a que se empeore su procesamiento en procesos industriales.

El documento US 4.758.607 divulga, para la preparación de poliesterpolioles de este tipo, como base de materia prima el poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular, PET, que se transforma mediante medios de reacción para la degradación del peso molecular como, por ejemplo, glicoles de bajo peso molecular, también en presencia de ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular, dando un nuevo poliesterpoliol. Sin embargo es desventajoso en una acción de este tipo que el PET se deba recolectar en primer lugar en un procedimiento costoso. Además se tiene que asegurar la unidad de clasificación. En la medida en que se trate del material de reciclado, por ejemplo, de botellas de bebidas de PET, se deben separar de forma costosa, por ejemplo, los tapones, en su mayor parte de poli(etileno). En la medida que se trate de residuos de producción de PET, esta materia prima no se encuentra universalmente disponible, sino que está asociada a la presencia de un dispositivo de producción de PET. Una desventaja adicional consiste además en que se tiene que separar de nuevo por destilación una parte del glicol usado para la degradación de PET, en correspondencia con las indicaciones del documento US 4.758.607, lo que es desventajoso energéticamente desde el punto de vista del elevado punto de ebullición de los glicoles.

El documento US 4.039.487 divulga poliesterpolioles basados en ácido tereftálico, tetraetilenglicol y anhídrido de ácido ftálico. Pero el documento US 4.039.487 no divulga cómo se superan las desventajas, conocidas por el especialista en la técnica, de una esterificación de estos componentes, a saber, tiempos de reacción prolongados como consecuencia de la mala solubilidad de ácido tereftálico, también es desventajoso que, a consecuencia de la rápida reacción de tetraetilenglicol con anhídrido de ácido ftálico, se reduzca rápidamente la cantidad de grupos hidroxilo disponibles para la esterificación de ácido tereftálico completamente al principio de la reacción, lo que actúa de forma desfavorable en la reacción subsiguiente del ácido tereftálico que puede reaccionar, ya que también su velocidad de esterificación es proporcional entre otros a la concentración de grupos hidroxilo libres. Se ha buscado por tanto una alternativa para el uso de cantidades claramente mayores de catalizadores de esterificación, ya que los catalizadores de este tipo pueden alterar las reacciones subsiguientes con estos poliesterpolioles, por ejemplo, la fabricación de espumas de PUR.

Por tanto uno de los objetivos de la presente invención era superar las desventajas del estado de la técnica anteriormente citadas.

Muchas espumas rígidas de PUR/PIR convencionales basadas en poliesterpolioles no muestran sin embargo retardación de la inflamación suficiente, ya que sólo cumplen por lo general con la clase de protección contra el fuego B3 según la norma DIN 4102-1.

Era por tanto un objetivo de la presente invención proporcionar poliesterpolioles que con su uso en espumas rígidas de PUR/PIR condujeran a una mejor retardación de la inflamación, especialmente a espumas rígidas de PUR/PIR, que cumplieran según la norma DIN 4102-1 la clase de protección contra el fuego B2 y/o el ensayo SBI (DIN EN 13823).

Otro objetivo de la presente invención era proporcionar poliesterpolioles que se pudieran procesar fácilmente en procesos industriales en la fabricación de espumas rígidas de PUR/PIR, y condujeran al mismo tiempo a una mejor retardación de la inflamación.

El objetivo de acuerdo con la invención se consigue de forma sorprendente mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de poliesterpolioles, con una concentración de grupos éter en el intervalo entre 9,0 mg/kg de poliesterpoliol y 22 mol/kg de poliesterpoliol, caracterizado porque

(i) en la primera etapa

(A) se hacen reaccionar ácido isoftálico, dado el caso en forma de un éster de alquilo C_1-C_4 , y/o ácido tereftálico, dado el caso en forma de un éster de alquilo C_1-C_4 , con

(B) oligoetilenglicol de fórmula $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$ con una cantidad media numérica de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,0 y 9,0

en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo constituido por sales de estaño (II), sales de bismuto (II) y tetraalcóxidos de titanio a una temperatura en el intervalo entre 160° C y 240° C y a una presión en el intervalo entre 0,1 kPa y 101,3 kPa durante un periodo en el intervalo entre 7 y 100 horas, y

(ii) en la segunda etapa la mezcla de reacción resultante de la etapa (i) se hace reaccionar con (C) ácido ftálico y/o anhídrido de ácido ftálico.

5 Un éster de alquilo C₁-C₄ de ácido isoftálico designa un éster seleccionado del grupo constituido por éster dimetílico de ácido isoftálico, éster dietílico de ácido isoftálico, éster di-n-butílico de ácido isoftálico y éster isobutílico de ácido isoftálico.

Preferentemente el componente (A) es ácido tereftálico, dado el caso en forma de un éster de alquilo C₁-C₄. Un éster de alquilo C₁-C₄ de ácido tereftálico designa un éster seleccionado del grupo constituido por éster dimetílico del ácido tereftálico, éster dietílico de ácido tereftálico, éster di-n-butílico de ácido tereftálico y éster diisobutílico de ácido tereftálico.

10 En el sentido de la presente invención un compuesto de fórmula general H-(OCH₂CH₂)_n-OH presenta con

n = 1 un grupo oxietileno y ningún grupo éter;

n = 2 dos grupos oxietileno y un grupo éter;

n = 3 tres grupos oxietileno y dos grupos éter;

n = 4 cuatro grupos oxietileno y tres grupos éter;

15 n = 5 cinco grupos oxietileno y cuatro grupos éter;

n = 6 seis grupos oxietileno y cinco grupos éter;

n = 7 siete grupos oxietileno y seis grupos éter;

n = 8 ocho grupos oxietileno y siete grupos éter y

n = 9 nueve grupos oxietileno y ocho grupos éter.

20 El componente (B) es preferentemente una mezcla de distintos etilenglicoles oligoméricos, adoptando el valor n en la fórmula general H-(OCH₂CH₂)_n-OH el número promedio de grupos oxietileno en el componente (B). Con especial preferencia el componente (B) contiene en oligómeros con n = 2 menos de 8% en peso, con muy especial preferencia menos de 3% en peso. De este modo pueden resultar para el valor n también valores no enteros como, por ejemplo, 3,1, 3,2 ó 3,4.

25 Preferentemente los oligoetilenglicoles (B) presentan pesos moleculares medios numéricos en el intervalo de 145 a 450 g/mol, con especial preferencia en el intervalo de 150 a 250 g/mol.

Preferentemente el poliesterpoliol preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una cantidad de grupos éter en el intervalo entre 10 mol/kg de poliesterpoliol y 17 mol/kg de poliesterpoliol.

30 Preferentemente el componente (A) se encuentra en una cantidad de 8 a 50 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de 10 a 35 % en peso, referida a la cantidad total de los componentes A, B y C usados para la preparación del poliesterpoliol de acuerdo con la invención.

Preferentemente el componente (B) se encuentra en una cantidad de 50 a 92 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de 65 a 90 % en peso, referida a la cantidad total de los componentes A, B y C usados para la preparación del poliesterpoliol de acuerdo con la invención.

35 Preferentemente el componente (C) se encuentra en una cantidad de 1 a 25 % en peso, con especial preferencia en una cantidad de 1 a 22 % en peso, con muy especial preferencia en una cantidad de 5 a 18 % en peso, referida a la cantidad total de los componentes A, B y C usados para la preparación del poliesterpoliol de acuerdo con la invención.

40 Preferentemente el poliesterpoliol preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 mg de KOH/g y 400 mg de KOH/g, con especial preferencia en el intervalo entre 110 mg de KOH/g y 300 mg de KOH/g, con muy especial preferencia en el intervalo entre 150 mg de KOH/g y 260 mg de KOH/g.

45 El índice de hidroxilo de los poliesterpolioles se puede determinar según la norma DIN 53240. El índice de ácido de los poliesterpolioles se puede determinar según la norma DIN 53402. Los pesos moleculares de los poliesterpolioles de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de 280 a 1120 Da, con especial preferencia de 370 a 1020 Da, con muy especial preferencia de 430 a 750 Da.

Preferentemente el poliesterpoliol preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta un índice de ácido en el intervalo de 0,1 KOH/g a 4 mg de KOH/g, con especial preferencia en el intervalo de 0,15 KOH/g a 2,8 KOH/g.

50 Preferentemente el poliesterpoliol preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una viscosidad medida según la norma DIN 53019 en el intervalo entre 400 mPas y 10000 mPas, con especial preferencia en el intervalo entre 500 mPas y 7000 mPas, a 25° C.

Preferentemente el oligoetilenglicol (B) presenta una cantidad media numérica de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,1 y 9, con especial preferencia en el intervalo entre 3,5 y 8.

Preferentemente el poliesterpoliol presenta un punto de fusión en el intervalo entre -40°C y 25°C , con especial preferencia en el intervalo entre -20 y 23°C .

Preferentemente el poliesterpoliol de acuerdo con la invención se prepara a partir de una mezcla que comprende (i) en la primera etapa ácido tereftálico (A) y oligoetilenglicol (B) de fórmula $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ con una cantidad media numérica de grupos oxietileno n en el intervalo de 3,0 a 9,0, y (ii) en la segunda etapa al menos un componente (C) seleccionado del grupo constituido por ácido ftálico y anhídrido de ácido ftálico.

Una forma de realización preferente de la presente invención es un procedimiento para la preparación de poliesterpolioles en el que se hacen reaccionar en la primera etapa (i) los componentes (A) y (B) en presencia de un catalizador seleccionado del grupo constituido por sales de estaño (II), sales de bismuto (II) y tetraalcoxilatos de titanio, a una temperatura en el intervalo entre 160°C y 240°C y a una presión en el intervalo entre 0,1 kPa y 101,3 kPa durante un periodo en el intervalo entre 7 y 100 horas.

El componente (C) se añade preferentemente solo después de que en la primera etapa (i) se hayan destilado (i) de 80 a 95% del agua de reacción y dado el caso del alcohol de bajo peso molecular (por ejemplo, metanol, etanol, etc., es decir, aquellos alcoholes que se generan en la reacción de los componentes (A) y (B)). La reacción del producto intermedio resultante de la etapa (i) (generado mediante reacción de los componentes (A) y (B)) con el componente (C) agregado posteriormente, es decir, en la etapa (ii) se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo entre 160 y 240°C y a una presión en el intervalo entre 0,1 kPa y 15 kPa durante un periodo en el intervalo entre 1 y 22 horas.

Para la preparación de los poliesterpolioles de acuerdo con la invención se pueden usar todos los catalizadores conocidos por el especialista en la técnica. Se usan preferentemente cloruro de estaño (II), cloruro de bismuto (II) y tetraalcoxilatos de titanio (por ejemplo, tetrametanolato de titanio o tetraetanolato de titanio). Es especialmente preferente el uso de dicloruro de estaño dihidratado. Estos catalizadores (dado el caso la suma de las cantidades usadas) se usan en una cantidad de 20 a 200 ppm, con muy especial preferencia de 45 a 80 ppm, referido a la suma de las partes en peso de todos los componentes individuales A a C.

La reacción de acuerdo con la invención de los componentes para la preparación del poliesterpoliol se realiza preferentemente en sustancia (es decir, sin una adición de disolvente).

Otros objetos de la presente invención son el poliesterpoliol preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención, así como un procedimiento para la fabricación de una espuma de PUR/PIR que comprende las etapas de

- a) reacción de al menos un poliesterpoliol preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención con
- b) al menos un componente que contiene poliisocianato,
- c) al menos un agente de expansión,
- d) al menos uno o varios catalizadores,
- e) dado el caso al menos un agente ignífugo y/o otros coadyuvantes y aditivos
- f) dado el caso al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato.

Como componentes que contienen poliisocianato se tienen en cuenta los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y especialmente aromáticos habituales. Se usan preferentemente toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y especialmente mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenilenoipolimetilenoipoliisocianatos (MDI polimérico). Los isocianatos pueden también estar modificados, por ejemplo, mediante inclusión de grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y especialmente uretano. Para la fabricación de espumas rígidas de poliuretano se usa especialmente MDI polimérico. La formación de isocianurato se realiza en el estado de la técnica prácticamente en exclusiva durante la reacción de espumación y conduce a espumas de PUR/PIR retardantes de la inflamación, que se usan preferentemente en la espuma rígida industrial, por ejemplo, en construcción como placa aislante, elementos sándwich, aislamientos tubulares y componentes para camiones.

Como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, lo que significa con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, se pueden usar compuestos generales que se describen a continuación en general.

Como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato se tienen en cuenta especialmente aquellos que portan en la molécula dos o más grupos reactivos seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH , grupos NH_2 y grupos CH -ácidos como, por ejemplo, grupo β -diceto. Para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano, preparadas preferentemente según el procedimiento de acuerdo con la invención, se tienen en cuenta especialmente compuestos con 2 a 8 grupos OH. Preferentemente se usan polieterpolioles y/o poliesterpolioles. El índice de hidroxilo de los polieterpolioles y/o poliesterpolioles usados alcanza en la preparación de las espumas rígidas de poliuretano preferentemente de 25 a 850 mg de KOH/g, con especial preferencia de 25 a 550 mg de KOH/g, siendo el peso molecular preferentemente mayor de 300 g/mol. Preferentemente el componente (f) contiene polieterpolioles que se preparan, por ejemplo, mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio o de potasio, o alcoholatos alcalinos como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora que contiene unidos de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro entre otros o esmectita como catalizadores de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Adicionalmente se puede realizar la preparación de polieterpolioles mediante catálisis con cianuro bimetálico, siendo posible aquí una forma

de proceder en continuo.

Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-butileno o bien 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar individualmente, de forma alternante unos tras otros o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluenodiamina, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina así como otros alcoholes di- o polihidroxilados, que pueden ser también por su parte oligoeterpolioles o mono- o poliaminas, así como agua.

Además el componente (f) puede contener especialmente poliesterpolioles, alargadores de cadena y/o reticulantes. Como alargadores de cadena y/o reticulantes se tienen en cuenta especialmente aminas y alcoholes di- o trifuncionales, de forma particular dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400 g/mol, preferentemente de 60 a 300. Se usa preferentemente como compuesto (f) polieterpolioles con un índice de hidroxilo mayor de 160, con especial preferencia más de 200 mg de KOH/g y con especial preferencia una funcionalidad entre 2,9 y 8. Se usan con especial preferencia como compuestos (f) reactivos frente a isocianatos polieterpolioles que presentan un peso equivalente, es decir, peso molecular dividido por la funcionalidad, menor de 400 g/mol, preferentemente menor de 200 g/mol. El compuesto (f) se encuentra por lo general en forma líquida.

Como componente agente de expansión (c) se usan preferentemente hidratos de carbono. Estos se pueden usar en mezcla con agua y/o otros agentes de expansión físicos. Por estos se entiende compuestos que están disueltos o en emulsión en las sustancias de uso de la fabricación de poliuretano y se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata, por ejemplo, de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y otros compuestos como, por ejemplo, alcanos perfluorados, como perfluorohexano, fluoroclorohidrocarburos, así como éteres, ésteres, cetonas y/o acetales.

El componente agente de expansión (c) se usa preferentemente en una cantidad de 2 a 45% en peso, preferentemente de 3 a 30% en peso, con especial preferencia de 4 a 20% en peso, referido al peso total de los componentes (b) a (f). En una forma de realización preferente la mezcla de agente de expansión (c) contiene hidrocarburos, especialmente n-pentano y/o ciclopentano y agua. Son hidrocarburos especialmente preferentes n-pentano, ciclopentano, iso-pentano y/o mezclas de isómeros. Se usan de forma particular ciclopentano y/o n-pentano como agente de expansión (c).

Como catalizadores (d) para la fabricación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato de acuerdo con la invención se usan los catalizadores de formación de poliuretano o de poliisocianurato habituales y conocidos, por ejemplo, compuestos de estaño orgánicos como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño y/o aminas fuertemente básicas como 2,2,2-diazabicyclooctano, trietilamina o preferentemente trietilendiamina, N,N-dimetilciclohexilamina o bis(N,N-dimetilaminoetil)éter, así como para la catálisis de la reacción de PIR acetato de potasio, octoato de potasio y sales de amonio cuaternario alifáticas.

Los catalizadores se usan preferentemente en una cantidad de 0,05 a 3% en peso, preferentemente de 0,06 a 2% en peso, referida al peso total de todos los componentes.

La reacción de los componentes citados previamente se realiza igualmente en presencia de (e) aditivos como, por ejemplo, agentes ignífugos, cargas, reguladores de celda, estabilizadores de espuma, compuestos tensioactivos y/o estabilizadores frente a la degradación y envejecimiento por oxidación, térmico o microbiano, preferentemente agentes ignífugos y/o estabilizadores de espuma. Como estabilizadores de espuma se usan sustancias que favorecen la conformación de una estructura de celda uniforme en la formación de espuma. A modo de ejemplo son de citar: estabilizadores de espuma que contienen silicona como polimerizados mixtos de siloxano-oxialquileo y otros organopolixiloxanos, además de productos de alcoxilación de alcoholes grasos, oxoalcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquilfenoles, alquilcresoles, alquilresorcina, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A, bisfenol A alquilado, poli(alcohol vinílico) así como además productos de alcoxilación de productos de condensación de formaldehído y alquilfenoles, formaldehído y dialquilfenoles, formaldehído y alquilcresoles, formaldehído y alquilresorcina, formaldehído y anilina, formaldehído y toluidina, formaldehído y naftol, formaldehído y alquilnaftol así como formaldehído y bisfenol A. Como reactivos de alcoxilación se pueden usar, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, poli-THF así como homólogos superiores.

Como agentes ignífugos se pueden usar en general los agentes ignífugos conocidos del estado de la técnica. Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, éteres bromados (por ejemplo, Ixol[®] B251), alcoholes bromados como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico y PHT-4-diol así como fosfatos clorados como, por ejemplo, fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)-etileno. Además de los fosfatos sustituidos con halógeno ya citados se pueden usar también agentes ignífugos inorgánicos como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, óxido de aluminio hidratado, trióxido de antimonio, polifosfato de amonio y sulfato de calcio o derivados de ácido cianúrico como, por ejemplo, melamina o mezclas de al menos dos agentes ignífugos como, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina así como dado el caso almidón para lograr la resistencia al fuego de las espumas rígidas de PUR o de PUR/PIR fabricadas de acuerdo con la invención. Como otros agentes ignífugos sin halógeno líquidos se pueden usar fosfonato de dietil-etano (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros. Los agentes ignífugos se usan en el marco de la presente invención preferentemente en una cantidad de 0 a 30% en peso, con especial preferencia de 2 a 25% en peso, de forma particular de 2,5 a 15% en peso, referida al peso total de los componentes (b) a (e).

Se obtienen indicaciones más detalladas sobre las sustancias de partida citadas anteriormente y otras en la bibliografía especializada, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, tomo VII, Polyurethane, editorial Carl Hanser Munich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª edición 1966, 1983 y 1993.

Para la fabricación de espumas rígidas de poliuretano se hacen reaccionar los poliisocianatos (b) y los componentes (a) y dado el caso (f) en cantidades tales que el índice de isocianato de la espuma sea de 90 a 600, preferentemente de 150 a 500, con especial preferencia de 180 a 450.

5 Las espumas rígidas de poliuretano se pueden fabricar de forma continua o discontinua con ayuda de procedimientos conocidos. Son conocidas para el especialista en la técnica, entre otros, la fabricación de espuma en bloques (de forma continua o discontinua), el uso en sistemas monocomponentes (en discontinuo) y en espumas en molde de aislamiento (en discontinuo). La invención aquí descrita se refiere a todos los procedimientos, pero preferentemente a los procedimientos de cinta transportadora doble en continuo, pudiendo usarse como capas de cubierta materiales flexibles y/o rígidos.

10 Las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con la invención presentan preferentemente una celularidad cerrada mayor de 90%, con especial preferencia mayor de 95%.

Las espumas de PUR o bien de PUR/PIR de acuerdo con la invención presentan una densidad de 28 g/m^3 a 300 g/m^3 , con especial preferencia de 30 g/m^3 a 50 g/m^3 .

15 El uso de las espumas rígidas de poliuretano de acuerdo con la invención se realiza de forma particular para el aislamiento térmico, por ejemplo, de aparatos frigoríficos, recipientes o edificios, por ejemplo, en forma de tubos aislados, elementos sándwich, placas aislantes o aparatos frigoríficos.

20 Como poliuretanos en el sentido de la presente solicitud de patente se entiende también aductos de isocianato poliméricos que contienen además de grupos uretano también otros grupos como los que se generan por ejemplo mediante reacción del grupo isocianato consigo mismo, por ejemplo, grupos isocianurato, o los que se generan mediante reacción de grupos isocianato con otros grupos como con grupos hidroxilo, presentándose los grupos citados en su mayor parte conjuntamente con los grupos uretano en el polímero.

25 Otro objeto de la presente invención es el uso de poliesterpolioles que se preparan según el procedimiento descrito previamente para la fabricación de poliuretano. El poliuretano es un material polifacético, que es de uso en muchos ámbitos. En base a la gran variedad de las materias primas que se pueden usar se pueden fabricar productos con las más diversas propiedades, por ejemplo, espumas rígidas para el aislamiento, espumas blandas de bloques para colchones, espumas blandas de moldeo para asientos de automóviles y cojines, espumas acústicas para el aislamiento de ruido, espumas termoplásticas, espumas para calzado o espumas microcelulares, pero también sistemas de colada compactos y poliuretanos termoplásticos.

Ejemplos

30 Composición de las materias primas usadas en los ejemplos

Ácido tereftálico: Interquisa

Anhídrido de ácido ftálico (PSA): PSA técnico de la compañía Lanxess

PEG 200: compañía BASF

PEG 180: compañía Ineos

35 Etilenglicol (EG): compañía Ineos

Cloruro de estaño (II) dihidratado: compañía Aldrich

Tetrabutylato de titanio: compañía Aldrich

Equipos usados y procedimientos de análisis:

Viscosímetro: MCR 51 de la compañía Anton Paar

40 Índice de hidroxilo: según la norma DIN 53240

Índice de ácido: según la norma DIN 53402

A) Preparación de los poliesterpolioles

Ejemplo A-1 (de acuerdo con la invención):

45 Se dispusieron en un matraz de 4 bocas de 4 litros, equipado con manta de calentamiento, agitador mecánico, termómetro interno, columna de relleno de 40 cm, cabezal de columna, refrigerante intensivo ascendente, así como bomba de vacío de membrana 2355 g (11,78 mol) de PEG 200 en atmósfera de nitrógeno a 100°C . Se agitaron en el transcurso de aproximadamente 5 minutos 412 g (2,48 mol) de ácido tereftálico y se añadieron 78 mg de dicloruro de estaño. Se calentó durante 5 horas a 230°C , con lo que se destiló agua y desapareció el enturbiamiento de la mezcla de reacción. Se añadieron luego 367 g (2,48 mol) de anhídrido de ácido ftálico (PSA) y se calentó durante 4 horas a 230°C . Luego se añadieron otros 78 mg de dicloruro de estaño dihidratado y se aplicó vacío, finalmente a 6 kPa. En estas condiciones se dejó condensar durante otros 15 segundos. Se enfrió y se determinaron las siguientes propiedades:

Análisis del poliéster:

Índice de hidroxilo: 236,6 mg de KOH/g

Índice de ácido: 0,2 mg de KOH/g

Viscosidad: 720 mPas (25° C)

Se prepararon de forma análoga los ésteres de los demás ejemplos A-2 a A-4 y A-6 (V) de acuerdo con la invención.

5 Ejemplo A-5 (comparativo):

Se dispusieron en un matraz de 4 bocas de 4 litros, equipado con manta de calentamiento, agitador mecánico, termómetro interno, columna de relleno de 40 cm, cabezal de columna, refrigerante intensivo ascendente, así como bomba de vacío de membrana 1444 g (9,76 mol) de PSA a 180° C. Se añadieron en el transcurso de aproximadamente 30 minutos 1034 g (9,76 mol) de dietilenglicol y se agitó durante 60 minutos a 180° C. Después se añadieron 356 g (2,44 mol) de ácido adípico y 429 g (6,92 mol) de etilenglicol. De esta mezcla se destiló agua durante 3,5 horas a presión normal. Se añadieron 65 mg de dicloruro de estaño dihidratado y se completó la reacción durante otras 30 horas a 200° C y 7 kPa y se añadieron 352 g (3,32 mol) de dietilenglicol y se dejó agitar durante otras 6 horas a 200° C y presión normal. Se enfrió y se determinaron las siguientes propiedades:

Análisis del poliéster:

15 Índice de hidroxilo: 235 2 mg de KOH/g

Índice de ácido: 0,7 mg de KOH/g

Viscosidad: 9150 mPas (25° C)

20 Tabla 1: Composición y propiedades de poliesterpolioles de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención

Ejemplo:		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5 (C)	A-6 (C)
Acido tereftálico	[g]	412	472	524	586	0	887
PEG 200	[g]	2355	2261	1956	1809	0	967
Acido adípico	[g]					356	
Etilenglicol	[g]			196	219	429	644
Dietilenglicol	[g]					1386	
PSA	[g]	367	420	467	522	1444	791
Dicloruro de estaño dihidratado	[mg]	156	156	156	156	65	
Tetrabutylato de titanio	[mg]						235
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	236,6	193,4	231,6	192,8	235,2	155,5
Índice de ácido	[mg de KOH/g]	0,2	0,3	1,8	2,7	0,7	0,4
Viscosidad, 25° C	[mPas]	720	1390	1500	3230	9150	sólido
Proporción de ácido tereftálico	[% en peso]	13,1	15,0	16,7	18,7	0	27,0
Proporción de grupos éter de oligoetilenglicol	[mol/kg de éster]	16,3	15,6	13,5	12,5	3,9	5,1
Proporción de etilenglicol	[% en peso]	0	0	6,2	7,0	11,9	19,6
Proporción de PSA	[% en peso]	11,7	13,3	14,9	16,6	39,9	24,0
C = Ejemplo comparativo							

El ejemplo comparativo A-5 y el ejemplo comparativo A-6 no son conforme a la invención, ya que en A-5 (comparativo) no se usó ácido tereftálico ni oligoetilenglicol, o bien en A-5 (comparativo) y A-6 (comparativo) la proporción de grupos éter de los oligoetilenglicoles se encuentra por debajo de 9 mol/kg de éster. El ejemplo A-6 (comparativo) además no es líquido a temperatura ambiente.

5 Materias primas para espumas rígidas de PUR/PIR:

a.) Poliésteres de ejemplos A-1, A-2, A-3, A-4 y A-5 (C).

Aditivos para espumas constituidos por b.) - f.):

b.) TCPP, fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) de la compañía Lanxess

c.) TEP, fosfato de trietilo de la compañía Levagard

10 d.) Aditivo 1132 de la compañía Bayer MaterialScience

e.) PET V 657, polieterpoliol trifuncional con una masa molecular de aproximadamente 660 Da de la compañía Bayer MaterialScience AG

f.) Estabilizador copolimerizado de polieterpolisiloxano de la compañía Evonik

15 El aditivo para espuma (b-f) indicado en la tabla 2 se compone de 20 partes en peso de componente (b), 5 partes en peso de componente (c), 2,2 partes en peso de componente (d), 5 partes en peso de componente (e) y 4 partes en peso de componente (f).

Activador (g) sal de ácido carboxílico (catalizador PIR): Desmorapid® VP.PU 30HB13 de la compañía Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

20 Isocianato: (h) Desmodur® VP.PU 44V70L, poliisocianato polimérico basado en 4,4'-difenilmetanodiisocianato con un contenido en NCO de aproximadamente 31,5% en peso de la compañía Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

Agente de expansión (i.) n-pentano, compañía Kremer&Martin

25 Tabla 2: composición y propiedades de espumas de PUR/PIR basadas en poliesterpoliol de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención

Ejemplo:		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5 (C)
Poliol del ejemplo A-1	[g]	63,8				
Poliol del ejemplo A-2	[g]		63,8			
Poliol del ejemplo A-2	[g]			63,8		
Poliol del ejemplo A-4	[g]				63,8	
Poliol del ejemplo A-5 (C)	[g]					63,8
Aditivo para espuma	[g]	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2
n-pentano (i)	[mg]	16	16	15,4	14,2	15,9
Desmodur 44V70 L	[mg]	165	142	157	137	165
Indice		344	346	345	345	345
Propiedades:						
Dado el caso densidad aparente de núcleo	[kg/m³]	38,2	38,2	37,7	35,4	36,1
Tiempo de fraguado	[s]	41	41	42	43	36,1
Tiempo de secado sin pegajosidad	[s]	150	110	115	120	82
Clase KBT		B2	B2	--	--	B2
Altura de llama	[mm]	115	123	--	--	125
Clase de combustión / altura de llama (ensayo BVD)	[mm]	Cl. 5/100-120	Cl. 3/110	Cl. 5/120	Cl. 5/123	Cl. 5/100-110

(continuación)

Estabilidad dimensional Almacenamiento durante 24 horas a 80° C	[%, dirección x]	0,2	0,2	0,0	0,0	0,6
	[%, dirección y]	0,2	0,1	0,0	0,0	0,6
	[%, dirección z]	-0,8	-0,8	-0,6	-0,8	-0,4
C = Ejemplo comparativo						

Índice designa la relación molar de todos los grupos isocianato respecto a todos los átomos de hidrógeno activos de Zerewittinof.

- 5 A escala de laboratorio se pesaron todas las materias primas de la fórmula de espuma dura, con excepción del componente poliisocianato, en un recipiente de cartón, acondicionado a 23° C, se mezcla mediante un mezclador de laboratorio Pedraulik (por ejemplo, de tipo LM-34 de la compañía Pedraulik) y se complementa dado el caso con agente de expansión volatilizado (pentano). A continuación se añadió con agitación el componente poliisocianato (igualmente acondicionado a 23° C) a la mezcla de polioli, se mezcla de forma intensiva y se vierte la mezcla de reacción en moldes de madera revestidos con papel. Durante el proceso de espumación se determinaron el tiempo de fraguado y el tiempo de secado sin pegajosidad. Después de 24 horas se recortaron de la pieza bruta de espuma probetas en forma cúbica de longitud de arista de 9 cm.

Se determinaron las siguientes propiedades:

- 15 Estabilidad dimensional: se determina comprobando el cambio de dimensión de probetas cúbicas después de almacenamiento de 24 horas a +80° C. Las espumas de acuerdo con la invención presentan para cada dirección espacial cambios longitudinales relativos como máximo de 1% (absoluto).

Densidad aparente de núcleo: se determina a partir del volumen y del peso de una probeta en forma cúbica recortada.

- 20 KBT: ensayo en micromechero según norma DIN 4102-1. Las espumas rígidas de acuerdo con la invención alcanzan la clase de protección contra el fuego B2.

- 25 Ensayo BVD: ensayo básico de Suiza correspondiente para la determinación del grado de inflamabilidad de materiales de construcción de la Vereinigung kantonaler Feuerversicherung en la edición de 1988, con los suplementos de 1990, 1994, 1995 y 2005. (a los que se refiere la Vereinigung kantonaler Feuerversicherungen, Bundesstr. 20, 3011 Berna, Suiza).

Tiempo de fraguado: se determina sumergiendo una varilla de madera en la masa fundida polimérica que reacciona y se saca de nuevo. Caracteriza el momento a partir del cual se endurece la masa fundida de polímero.

- 30 Tiempo de secado sin pegajosidad: Caracteriza la naturaleza de la superficie de la espuma. Ésta se determina tocando ligeramente la espuma que ya no se expande mediante una varilla de madera. El momento a partir del cual ya no tiene lugar pegado alguno se designa tiempo de secado sin pegajosidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol con una concentración de grupos éter en el intervalo entre 9,0 mg/kg de poliesterpoliol y 22 mol/kg de poliesterpoliol, **caracterizado porque**
 - (i) en la primera etapa
 - 5 (A) se hacen reaccionar ácido isoftálico, dado el caso en forma de un éster de alquilo C₁-C₄, y/o ácido tereftálico, dado el caso en forma de un éster de alquilo C₁-C₄, con
 - (B) oligoetilenglicol de fórmula H-(OCH₂CH₂)_n-OH con una cantidad media numérica de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,0 y 9,0
 - 10 en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo constituido por sales de estaño (II), sales de bismuto (II) y tetraalcoxilatos de titanio a una temperatura en el intervalo entre 160° C y 240° C y a una presión en el intervalo entre 0,1 kPa y 101,3 kPa durante un periodo en el intervalo entre 7 y 100 horas, y
 - (ii) en la segunda etapa la mezcla de reacción resultante de la etapa (i) se hace reaccionar con
 - (C) ácido ftálico y/o anhídrido de ácido ftálico,
 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente (A) está presente en una
 15 cantidad de 8 a 50% en peso referido a la cantidad total de la mezcla.
 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el componente (B) está presente en una cantidad de 50 a 92% en peso referido a la cantidad total de la mezcla.
 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente (C) está presente en una cantidad de 1 a 25% en peso referido a la cantidad total de la mezcla.
 - 20 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el poliesterpoliol presenta un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 mg de KOH/g y 400 mg de KOH/g.
 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el poliesterpoliol presenta una viscosidad medida según DIN 53019 en el intervalo entre 400 mPas y 10000 mPas a 25° C.
 - 25 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el oligoetilenglicol (B) presenta un número promedio en número de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,1 y 9.
 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el poliesterpoliol presenta un punto de fusión en el intervalo entre -40° C y 25° C.
 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** los componentes (A) y (B) se hacen reaccionar en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo constituido por cloruro
 30 de estaño (II), cloruro de bismuto (II); tetraetanolato de titanio y tetraetanolato de titanio.
 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** los catalizadores seleccionados del grupo constituido por sales de estaño (II), sales de bismuto (II) y tetraalcoxilatos de titanio se usan en total en una cantidad de 20 a 200 ppm (referida a la suma de las partes en peso de todos los componentes de uso A a C).
 - 35 11. Poliesterpoliol que se pueda obtener según un procedimiento de una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.
 12. Usos de un poliesterpoliol según la reivindicación 11 para la fabricación de una espuma de PUR o de PUR/PIR.
 13. Procedimiento para la fabricación de una espuma de PUR o de PUR/PIR que comprende las etapas de
 - a) reacción de al menos un poliesterpoliol según la reivindicación 11 con
 - b) al menos un componente que contiene poliisocianato,
 - 40 c) al menos un agente de expansión,
 - d) al menos uno o varios catalizadores,
 - e) dado el caso al menos un agente ignífugo y/o otros coadyuvantes y aditivos
 - f) dado el caso al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato.
 14. Espuma de PUR, o de PUR/PIR que se pueda obtener según el procedimiento según la reivindicación 13.
 - 45 15. Uso de una espuma de PUR, o bien de PUR/PIR que se pueda obtener según el procedimiento según la reivindicación 13 para la fabricación de tubos aislados, elementos sándwich, placas de aislamiento o aparatos frigoríficos.