

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 853**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/00** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2009 E 09751805 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2352774**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliolésteres con pequeñas cantidades de residuos de dioxano**

30 Prioridad:

**06.11.2008 DE 102008056148**

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

**14.06.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROERS, ROLF;  
NEFZGER, HARTMUT;  
BAUER, ERIKA;  
VAN DE BRAAK, JOHANNES;  
SCHLOSSMACHER, JÜRGEN y  
HEINEMANN, THORSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 407 853 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

Procedimiento para la preparación de poliolésteres con pequeñas cantidades de residuos de dioxano

5 La presente invención se refiere a la preparación y al uso de poliolésteres estructurados a partir de al menos un anhídrido de ácido carboxílico y dietilenglicol, suprimiéndose sustancialmente mediante un control especial de la reacción la formación de 1,4-dioxano a partir de dietilenglicol.

10 Los poliolésteres son un constituyente importante de muchos sistemas de poliuretano espumados y no espumados. Los poliolésteres, tal como se usan para la formación de poliuretanos, presentan sobre todo grupos terminales hidroxilo que son accesibles a una reacción adicional con grupos isocianato. La masa molar de los poliolésteres se encuentra típicamente en el intervalo de 200 - 5000 Dalton. Su preparación se realiza principalmente mediante policondensación de ácidos policarboxílicos, particularmente ácidos dicarboxílicos, y polioles, particularmente dioles, llevando en condiciones de deshidratación a reaccionar grupos carboxilo e hidroxilo con formación de grupos éster. Como alternativa también se pueden usar anhídridos de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico.

15 Las condiciones de deshidratación pueden conseguirse, por ejemplo, mediante la aplicación de vacío, la expulsión del agua de reacción mediante una corriente de gas inerte o la purga azeotrópica mediante un agente de arrastre (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volumen 14/2, Makromolekulare Stoffe, Thieme Verlag Stuttgart, Hrsg. E. Müller, págs. 1- 47, 1963).

20 El experto sabe que durante la esterificación del ácido ftálico aromático, usado la mayoría de las veces en forma de anhídrido de ácido ftálico, con dietilenglicol se produce de forma indeseada 1,4-dioxano como producto secundario. El dioxano producido se descarga durante la producción en instalaciones técnicas junto con el agua de reacción y después se tiene que descomponer, por ejemplo, en instalaciones depuradoras o incinerarse después de la concentración. Debido a esta etapa adicional del procedimiento aumentan los costes de la producción de polioléster.

25 El 1,4-dioxano que se produce como producto secundario conduce también a que se reduzca el rendimiento del producto deseado, ya que una parte del dietilenglicol usado no se incluye en el poliéster representado, sino que, tal como se describe, se retira en forma de 1,4-dioxano de la mezcla de reacción. Por tanto se produce por la formación de 1,4-dioxano una desventaja económica grave.

Además, la cantidad de 1,4-dioxano que se puede preparar por una instalación de producción puede estar limitada por premisas de concesión. La limitación de la cantidad de dioxano conduce por tanto en estos casos indirectamente a la limitación de la capacidad de producción de una instalación para la preparación de poliolésteres.

30 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de poliolésteres, estructurados a partir de al menos un anhídrido de ácido carboxílico y dietilenglicol, que supere las desventajas del estado de la técnica.

35 Particularmente es un objetivo de la presente invención limitar durante la preparación de poliolésteres a partir de al menos un anhídrido de ácido carboxílico y dietilenglicol la cantidad de dioxano que se produce con respecto a la cantidad del dietilenglicol usado. A este respecto se puede limitar la cantidad de dioxano a menos de 7 g por kg, preferentemente a menos de 5 g por kg de dietilenglicol usado.

40 Un objetivo adicional de la presente invención es reducir durante la preparación de poliolésteres a partir de al menos un anhídrido de ácido carboxílico y dietilenglicol la cantidad de dioxano que se produce con respecto a la cantidad del polioléster formado. A este respecto se puede limitar la cantidad de dioxano a menos de 4 g por kg, preferentemente a menos de 3 g por kg de polioléster formado.

El objetivo que se ha mencionado anteriormente se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de poliolésteres, en el que en una etapa

a) se mezclan y se hacen reaccionar al menos un anhídrido de ácido carboxílico (A) y dietilenglicol (B),

45 encontrándose la proporción molar de los componentes (B) a (A) en el intervalo de 1,5 a 1,0 a de 0,7 a 1,0 y encontrándose la proporción en peso de los componentes (A) y (B) con respecto al peso de todos los componentes de la mezcla en el intervalo entre el 66 y el 90% en peso, y en una etapa

b) al polioléster de la etapa a) se añade dietilenglicol (B),

presentando el polioléster de la etapa a) una mayor masa molar que el polioléster de la etapa b),

50 caracterizado porque en la etapa a) se añade al menos un glicol C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (C) adicional, excepto dietilenglicol, y al menos un ácido dicarboxílico C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> alifático (D) o al menos un glicol C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> (E) y al menos un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> (F).

Las cantidades de los componentes (C), (D), (E) y (F) en la etapa a) se seleccionan de tal forma que las cantidades de todos los componentes (A), (B), (C) y (D) o (E) y (F) en la mezcla se complementan hasta el 100% en peso.

En una realización preferida, el anhídrido de ácido carboxílico (A) es aromático.

- 5 Preferentemente, el anhídrido de ácido carboxílico (A) se selecciona entre el grupo constituido por anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico y anhídrido de ácido piromelítico. Se prefiere particularmente el anhídrido de ácido carboxílico anhídrido de ácido ftálico.

10 Mediante la sustitución de pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos aromáticos por una cantidad equivalente de un ácido dicarboxílico alifático (D o F) y la sustitución de pequeñas cantidades de dietilenglicol por cantidades equivalentes de los glicoles (C) o (E) disminuye la cantidad de residuos de dioxano durante la preparación de los poliolésteres bastante más que la medida a esperar debido al efecto de dilución. A este respecto, las propiedades del polioléster preparado permanecen prácticamente iguales, es decir, los poliolésteres que se preparan según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan las mismas propiedades que los poliolésteres correspondientes, que se prepararon sin adición de ácidos dicarboxílicos alifáticos (D o F) y sin adición de los glicoles (C) o (E).

- 15 Preferentemente, el glicol C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (C) se selecciona entre el grupo constituido por etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol. Se prefiere particularmente el glicol C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (C) etilenglicol.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> alifático (D) se selecciona entre el grupo constituido por ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico. Como ácido dicarboxílico C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> (D) se prefiere particularmente el ácido adípico o ácido sebácico.

- 20 Preferentemente, el glicol C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (E) se selecciona entre el grupo constituido por 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,8-octanodiol. Se prefiere particularmente el glicol C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (E) 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> (F) se selecciona entre el grupo constituido por ácido succínico, ácido fumárico y ácido maleico. Se prefiere particularmente el ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> (F) ácido succínico.

- 25 Preferentemente, la dosificación posterior del dietilenglicol (B) se realiza en la etapa b) y el equilibrado en el equilibrio de poliéster se realiza de tal forma que la distribución de los oligómeros individuales del polioléster se corresponde con la función de distribución de oligómeros de Flory (P. J. Flory, Principles of Polymer-Chemistry, Cornell University Press, Ithaca 1953, página 317 y siguientes). Los poliolésteres que se encuentran en el equilibrio de Flory de un tipo predefinido presentan siempre la misma distribución de oligómeros y de este modo producen propiedades de material consistentes con respecto a los materiales de poliuretano fabricados a partir de los mismos.

30 La dosificación posterior del dietilenglicol (B) se realiza en la etapa b) a cualquier temperatura tanto del producto intermedio de la etapa a) como también del dietilenglicol a añadir. Preferentemente, el dietilenglicol a añadir posteriormente presenta una temperatura de temperatura ambiente a 60 °C, el producto intermedio de la etapa a), una temperatura elevada de 120 a 200 °C. El dietilenglicol (B) se añade en condiciones de laboratorio en contracorriente de nitrógeno, en condiciones industriales se introduce preferentemente mediante aplicación de vacío en el recipiente. La cantidad del dietilenglicol (B) a añadir posteriormente se determina mediante el índice de OH del producto de la etapa a) y el índice de OH del producto final deseado así como a partir del tamaño de la preparación según la siguiente fórmula (1):

$$\text{Adición secundaria de dietilenglicol (B) en g} = (Z - Y) * M / (1053 - Z)(1)$$

- 40 en la que  
Z representa el índice de OH objetivo según la etapa b),  
Y representa el índice de OH encontrado de la etapa a),  
M representa la cantidad de polioléster de la etapa a)  
el valor 1053 se corresponde con el índice de OH de dietilenglicol.

- 45 La adición secundaria de dietilenglicol (B) puede realizarse tanto distribuida a lo largo de un periodo de tiempo más prolongado, por ejemplo, a lo largo de 1 a 5 horas, de forma continua, uniforme o no uniforme o de una vez.

Preferentemente, la proporción molar de (B) a (A) en la etapa a) se encuentra en el intervalo de 1,2 a 1,0 a de 0,75 a 1,0.

- 50 Preferentemente, la masa molar del polioléster terminado con grupos hidroxilo obtenido en la etapa a) se encuentra en el intervalo entre 1400 y 430, de forma particularmente preferente en el intervalo entre 1120 y 490 g/mol.

Preferentemente, el índice de OH del polioléster obtenido en la etapa a) se encuentra en el intervalo entre 80 y 260 mg de KOH/kg, preferentemente en el intervalo entre 100 y 230 mg de KOH/kg. Los índices de OH o las masas molares de la etapa a) en este caso son siempre los índices de OH teóricos o masas molares teóricas que se obtienen a partir de las sustancias usadas de la etapa a), que parten del supuesto que no se forma dioxano ni se

extrae glicol monomérico libre de bajo peso molecular de la preparación de reacción.

Preferentemente, la masa molar del polioléster obtenido en la etapa b) se encuentra en el intervalo entre 750 y 350, de forma particularmente preferente en el intervalo entre 620 y 370 g/mol.

5 Preferentemente, el índice de OH del polioléster obtenido en la etapa b) se encuentra en el intervalo entre 150 y 320 g de KOH/kg, preferentemente en el intervalo entre 180 - 300 KOH/kg.

El índice de OH se determina haciendo reaccionar en una muestra del polioléster los grupos terminales hidroxilo en primer lugar con un exceso definido de un anhídrido, por ejemplo, anhídrido de ácido acético, hidrolizando el exceso de anhídrido y determinando el contenido de grupos carboxilo libres mediante titulación directa con una base fuerte, por ejemplo, hidróxido sódico. La diferencia de grupos carboxilo introducidos en forma del anhídrido y los grupos carboxilo hallados experimentalmente es una medida de la cantidad de grupos hidroxilo de la muestra. Siempre que este valor se corrija en la cantidad de los grupos carboxilo contenidos en la muestra original como consecuencia de esterificación todavía no completa, es decir, el índice de acidez, se obtiene el índice de OH. Las titulaciones realizadas la mayoría de las veces con hidróxido sódico se transforman mediante cálculo a este respecto en la cantidad equivalente de hidróxido potásico, de tal forma que los índices de acidez y de hidroxilo presentan la dimensión g de KOH/kg. A este respecto, entre el índice de hidroxilo (I de OH) y el peso molecular promedio en número (M) existe la siguiente relación de cálculo:

$$M = (56100 * F) / I \text{ de OH}$$

F significa en este caso la funcionalidad promedio en número (refiriéndose la funcionalidad a la cantidad de los grupos hidroxilo por molécula, también denominada funcionalidad hidroxilo). Generalmente, la funcionalidad hidroxilo puede calcularse a partir de la formulación de la preparación del polioléster.

Preferentemente, la viscosidad del polioléster obtenido en la etapa b) se encuentra a una temperatura de 50 °C en el intervalo entre 400 y 3000 mPas, preferentemente en el intervalo entre 450 y 1500 mPas.

La viscosidad se determina con ayuda de un viscosímetro de cono y placa, por ejemplo, Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar, extrapolándose a tasa de cizalla cero. Los polioles de acuerdo con la invención esencialmente carecen de viscosidad estructural.

Preferentemente, la proporción en peso de los componentes (A) y (B) con respecto al peso de todos los componentes se encuentra en el intervalo entre el 66 y el 90% en peso, de forma particularmente preferente en el intervalo entre el 70 y el 85% en peso.

Los poliolésteres obtenidos en la etapa b) presentan índices de acidez en el intervalo de 0,5 a 3,5 mg de KOH/g.

30 La funcionalidad F de los poliolésteres obtenidos en la etapa b) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,9 a 3. Se obtienen funcionalidades superiores a 2 usándose proporcionalmente elementos con funcionalidades superiores a 2, por ejemplo, trioles o tetraoles y/o ácidos tri- o tetracarboxílicos y/o ácidos hidroxicarboxílicos trifuncionales durante la esterificación. Son representantes típicos glicerina, 1,1,1; trimetilolpropano, pentaeritrol, ácido trimelítico, ácido trimesínico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido dimetilolpropiónico, etc. Preferentemente se puede ajustar una funcionalidad F en el intervalo de 2,0 a 2,3 mediante el uso de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano. A este respecto, la viscosidad medida a 25 °C se desvía menos del 20% del valor para la viscosidad que se mide para un polioléster igual en índice de funcionalidad e hidroxilo, que aparte del componente que aumenta la funcionalidad (por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano) está estructurado exclusivamente a partir de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol.

40 Preferentemente se realiza un procedimiento en vacío para la preparación de los poliolésteres de acuerdo con la invención a presiones en el intervalo de presión normal a 500 Pa (5 mbar) de vacío final, preferentemente hasta 1000 Pa (10 mbar) de vacío final y temperaturas en el intervalo de 100-230, preferentemente de 180 a 215 °C.

Preferentemente, el procedimiento para la preparación de los poliolésteres de acuerdo con la invención se realiza disponiendo todos los componentes de la etapa a) al mismo tiempo y condensando en un primer lugar con presión normal mediante el uso de un gas protector a temperaturas en el intervalo de 100 a 230 °C, de forma particularmente preferente a temperaturas en el intervalo de 180 a 215 °C, hasta que ya no se destile agua de reacción y a continuación, eventualmente después de adición de un catalizador de esterificación, disminuyendo la presión a lo largo de 1 a 4 horas hasta por debajo de 2000 Pa (20 mbar) y policondensando finalmente a temperaturas en el intervalo de 180 a 215 °C y vacío por chorro de agua completo hasta que se obtiene un índice de acidez inferior a 5 g de KOH/kg.

Para la preparación de los poliolésteres de acuerdo con la invención se pueden usar todos los catalizadores conocidos por el experto en la materia. Preferentemente se usan cloruro de estaño (II) y tetraalcoxilatos de titanio.

La reacción de los componentes para la preparación del polioléster de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en sustancia.

Como alternativa, los poliésteres también pueden prepararse mediante el procedimiento de soplado con nitrógeno, en el que se extrae el condensado mediante una corriente de nitrógeno del recipiente de reacción (J. H. Saunders y H. T. Frisch en Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part I. Chemistry, Interscience published John Wiley and Sons, New York 1962, página 45).

- 5 Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una espuma de PUR-PIR que comprende las etapas
- a) reacción de un poliéster que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito anteriormente con
  - b) un componente que contiene poliisocianato,
  - 10 c) un agente de expansión,
  - d) uno o varios catalizadores
  - e) eventualmente agentes ignífugos y/u otros coadyuvantes y aditivos.

Un componente que contiene poliisocianato comprende poliisocianatos.

- 15 En el caso de los poliisocianatos usados se trata de los isocianatos habituales en el ámbito de los poliuretanos. Se consideran generalmente isocianatos polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos y aromáticos. Preferentemente se usan di- y poliisocianatos aromáticos. Son ejemplos preferentes el 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como cualquier mezcla de estos isómeros, 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, mezclas de 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-difenilmetano-diisocianatos (MDI de dos núcleos) y polifenileno-polimetileno-poliisocianatos (MDI). Como alternativa también pueden usarse mezclas de toluilendiisocianatos y MDI.

- 20 Como agentes de expansión pueden usarse generalmente compuestos conocidos que actúan de forma química o física. Como agentes de expansión que actúan químicamente puede usarse preferentemente agua. Son ejemplos de agentes de expansión físicos los hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, así como HFKW y HFCKW, que se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. En una realización preferente se usan pentano y ciclopentano así como mezclas de pentano y ciclopentano como agentes de expansión.

- 25 La cantidad de los agentes de expansión usados se orienta sobre todo según el grosor deseado de las espumas. Generalmente se usa agua del 0 al 5% en peso con respecto a la formulación total, preferentemente del 0,1 al 3% en peso. Generalmente puede usarse además un agente de expansión que actúa físicamente del 0 al 8% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso. Como agente de expansión también puede usarse dióxido de carbono, que se disuelve preferentemente como gas en los componentes de partida.

- 30 Como catalizadores para la preparación de las espumas de poliuretano o poliisocianurato de acuerdo con la invención se usan los catalizadores de formación de poliuretano o poliisocianurato habituales y conocidos, por ejemplo, compuestos de estaño orgánicos, tales como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño y/o aminas fuertemente básicas, tales como 2,2,2-diazabicyclooctano, trietilamina o preferentemente trietilenodiamina o bis(*N,N*-dimetilaminoetil)eter, así como para la catálisis de la reacción de PIR, acetato potásico y sales de amonio cuaternario alifáticas.

- 35 Los catalizadores se usan preferentemente en una cantidad del 0,1 al 3% en peso, preferentemente del 0,5 al 2% en peso con respecto al peso total de todos los componentes.

- 40 La reacción de los componentes que se han mencionado anteriormente se realiza eventualmente en presencia de coadyuvantes y/o aditivos, tales como, por ejemplo, reguladores de celda, agentes de desmoldeo, pigmentos, agentes de refuerzo tales como fibras de vidrio, compuestos tensioactivos y/o estabilizadores contra degradación o envejecimiento oxidativo, térmico, hidrolítico, microbiano. Los materiales esponjados de poliuretano presentan habitualmente una densidad de 20 a 250 g/l, ventajosamente de 25 a 150 g/l, de forma particularmente preferente de 30 a 100 g/l, de forma muy particularmente preferente de 35 a 75 g/l.

- 45 Para la preparación de la espuma de poliuretano de acuerdo con la invención se llevan a reaccionar generalmente todos los componentes mezclados mediante cabezales de mezcla de alta o baja presión habituales en tales cantidades que la relación equivalente de los grupos NCO con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos en el caso de espumas de PUR puras se encuentra en el intervalo entre 0,80 a 1,00 y 1,60 a 1,00, preferentemente en el intervalo entre 0,90 a 1,00 y 1,15 a 1,00. Una proporción de 1,00 a 1,00 se corresponde en este caso con un índice de NCO de 100.

- 50 En el caso de espumas de PUR/PIR, la relación equivalente de la suma de grupos NCO con respecto a átomos de hidrógeno reactivos se encuentra en el intervalo entre 1,60 a 1,00 y 5,00 a 1,00, preferentemente entre 2,00 a 1,00 y 4,00 a 1,00.

- 55 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de poliésteres que se preparan de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito anteriormente para la preparación de poliuretano. El poliuretano es un material versátil que se aplica en muchos ámbitos. Debido a la gran diversidad de las materias primas que se pueden usar se pueden producir productos con las más diversas propiedades, por ejemplo, espumas duras para el aislamiento,

espumas blandas de bloque para colchones, espumas blandas de molde para asientos de automóvil y cojines de asiento, espumas acústicas para el aislamiento acústico, espumas termoplásticas, espumas de zapatos o espumas microcelulares, sin embargo, también sistemas de fundición compactos y poliuretanos termoplásticos.

5 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de una espuma de PUR/PIR, que se obtuvo de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito anteriormente, para la preparación de elementos compuestos de metal.

10 Los elementos compuestos de metal son elementos compuestos de tipo sándwich, que están compuestos de al menos dos capas de cubrición y una capa central situada entremedias. Particularmente, los elementos compuestos de metal-material esponjado están compuestos de al menos dos capas de cubrición de metal y una capa central de una espuma, por ejemplo, una espuma dura de poliuretano (PUR) o una espuma dura de poliuretano/poliisocianurato (PUR/PIR). Tales elementos compuestos de metal-espuma se conocen suficientemente del estado de la técnica y se denominan también elementos compuestos de metal. Entre la capa central y las capas de cubrición pueden estar previstas capas adicionales. Por ejemplo, las capas adicionales pueden revestirse, por ejemplo, con un barniz.

15 Son ejemplos de la aplicación de tales elementos compuestos de metal elementos de pared planos o lineales así como elementos de tejado perfilados para la construcción de naves industriales y almacenes frigoríficos así como para estructuras de camiones, puertas de naves o contenedores de transporte.

La preparación de estos elementos compuestos de metal puede realizarse de forma continua o discontinua. Se conocen dispositivos para la preparación continua, por ejemplo, por los documentos DE 1 609 668 A o DE 1 247 612 A.

20 En una realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, en el componente de polioliol A), el polioliéster A1) está contenido en una proporción de  $\geq 60$  a  $\leq 70$  partes en peso, el polioliéster A2) en una proporción de  $\geq 1$  a  $\leq 10$  partes en peso y el polioliéster A3), en una proporción de  $\geq 1$  a  $\leq 5$  partes en peso. Con una formulación de polioliol de este tipo se pueden producir materiales esponjados pegajosos con adherencia suficiente y buena precisión dimensional.

25 Un ejemplo de una formulación del componente de polioliol A) en el procedimiento de acuerdo con la invención es:

Polioliéster A1):	de $\geq 60$ a $\leq 70$ partes en peso
Polioliéster A2):	de $\geq 1$ a $\leq 10$ partes en peso
Polioliéster A3):	de $\geq 1$ a $\leq 5$ partes en peso
Agente retardante de llama TCPP:	de $\geq 15$ a $\leq 25$ partes en peso
Agente retardante de llama TEP:	de $\geq 1$ a $\leq 5$ partes en peso
Estabilizante que contiene silicona:	de $\geq 2$ a $\leq 8$ partes en peso
Sal de ácido carboxílico (catalizador de PIR):	de $\geq 3$ a $\leq 10$ partes en peso
Agente de expansión:	<i>n</i> -pentano

La presente invención se refiere además a una espuma de poliuretano/espuma de poliisocianurato que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención. Para los detalles de realizaciones individuales se hace referencia a las explicaciones del procedimiento de acuerdo con la invención para evitar repeticiones innecesarias.

30 La espuma de acuerdo con la invención se puede usar, por ejemplo, en forma de espuma dura para el aislamiento, en forma de espuma blanda de bloque para colchones, espuma blanda de moldeo para asientos de automóvil y cojines de asiento, espuma acústica para el aislamiento acústico, como espuma termoplástica, espuma de zapatos o como espuma microcelular.

35 En una forma de realización de la espuma de poliuretano/poliisocianurato de acuerdo con la invención, la misma presenta una densidad de  $\geq 30$  kg/m<sup>3</sup> a  $\leq 50$  kg/m<sup>3</sup>. La densidad se determina de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98. Preferentemente, la densidad se encuentra en un intervalo de  $\geq 33$  kg/m<sup>3</sup> a  $\leq 340$  kg/m<sup>3</sup> y de forma particularmente preferente de  $\geq 35$  kg/m<sup>3</sup> a  $\leq 38$  kg/m<sup>3</sup>.

40 Los elementos compuestos de metal son elementos compuestos de tipo sándwich, que están compuestos de al menos dos capas de cubrición y una capa central situada entremedias. Particularmente, los elementos compuestos de metal-espuma comprenden al menos una capa de cubrición de metal y una capa central de una espuma, por ejemplo, una espuma duro de poliuretano (PUR) o una espuma duro de poliuretano-poliisocianurato (PUR-PIR). Tales elementos compuestos de metal-material esponjado se conocen suficientemente del estado de la técnica y se denominan también elementos compuestos de metal. Son metales adecuados, por ejemplo, el acero y aluminio.

45 Son ejemplos de la aplicación de tales elementos compuestos de metal elementos de pared planos o lineales así como elementos de tejado perfilados para la construcción de naves industriales y almacenes frigoríficos así como para estructuras de camiones, puertas de naves o contenedores de transporte.

La fabricación de estos elementos compuestos de metal puede realizarse de forma continua o discontinua. Se conocen dispositivos para la fabricación continua, por ejemplo, por los documentos DE 1 609 668 o DE 1 247 612.

5 Mediante el uso de la espuma de poliuretano/poliisocianurato (PUR/PIR) de acuerdo con la invención, los elementos compuestos de metal fabricados pueden presentar por ejemplo de acuerdo con EN 13823 un valor de formación de humo total después de 600 segundos de  $TSP_{600}$  de  $\geq 45 \text{ m}^2$  a  $\leq 60 \text{ m}^2$ . El valor de  $TSP_{600}$  puede ascender también a de  $\geq 46 \text{ m}^2$  a  $\leq 58 \text{ m}^2$  o de  $\geq 47 \text{ m}^2$  a  $\leq 55 \text{ m}^2$ . Además, tales elementos compuestos de metal de acuerdo con EN 13823 pueden presentar un valor de formación de humo SMOGRA de  $\geq 1 \text{ m}^2/\text{s}^2$  a  $\leq 10 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , preferentemente de  $\geq 2 \text{ m}^2/\text{s}^2$  a  $\leq 8 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , de forma particularmente preferente de  $\geq 3 \text{ m}^2/\text{s}^2$  a  $\leq 6 \text{ m}^2/\text{s}^2$ .

10 Un objeto adicional de la presente invención es un elemento compuesto de metal que comprende una capa metálica y una capa que comprende una espuma de poliuretano/poliisocianurato de acuerdo con la invención. Más detalles con respecto a elementos compuestos de metal ya se indicaron en relación con el uso de la espuma de acuerdo con la invención.

15 En una forma de realización del elemento compuesto de metal de acuerdo con la invención, el mismo presenta un valor de formación de humo total después de 600 segundos de  $TSP_{600}$  de  $\geq 45 \text{ m}^2$  a  $\leq 60 \text{ m}^2$ , preferentemente de  $\geq 46 \text{ m}^2$  a  $\leq 58 \text{ m}^2$ , de forma particularmente preferente de  $\geq 47 \text{ m}^2$  a  $\leq 55 \text{ m}^2$ .

En otra forma de realización del elemento compuesto de metal de acuerdo con la invención, el mismo presenta un valor de formación de humo SMOGRA de  $\geq 1 \text{ m}^2/\text{s}^2$  a  $\leq 10 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , preferentemente de  $\geq 2 \text{ m}^2/\text{s}^2$  a  $\leq 8 \text{ m}^2/\text{s}^2$ , de forma particularmente preferente de  $\geq 3 \text{ m}^2/\text{s}^2$  a  $\leq 6 \text{ m}^2/\text{s}^2$ .

20 El valor de SMOGRA, el valor de  $TSP_{600}$ , el valor de  $THR_{600}$  y el valor de FIGRA se determinan de acuerdo con la norma EN 13823.

La presente invención se explica con más detalles mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### Composición de las materias primas usadas en los ejemplos

Anhídrido de ácido ftálico (PSA):	PSA técnico de la empresa Lanxess Deutschland GmbH
Ácido adípico:	Ácido adípico de la empresa BASF
Dietilenglicol (DEG):	DEG de la empresa Ineos
Etilenglicol (EG):	EG de la empresa Ineos
Cloruro de estaño II dihidrato	de la empresa Aldrich

Procedimientos de análisis usados:

Viscosímetro: MCR 51 de la empresa Anton Paar

#### 25 A) Preparación de los poliésteres

**Ejemplo 1** (procedimiento convencional de una etapa, comparación):

30 En un matraz de 4 bocas de 4 litros, equipado con manta calefactora, mecanismo de agitación mecánico, termómetro interno, columna de cuerpos llenadores de 40 cm, cabeza de columna, refrigerador de serpentín refrigerante descendente y colector enfriado con hielo seco así como bomba de vacío de membrana se dispusieron con inertización con nitrógeno a 140 °C 1437,1 g (9,71 mol) de PSA y se añadieron lentamente 1737,3 g (16,39 mol) de dietilenglicol. Después de 1 hora se aumentó la temperatura a 180 °C, se añadieron por agitación 65 mg de cloruro de estaño II dihidrato, la presión se disminuyó a 70 kPa (700 mbar). A lo largo de otras 5 horas disminuyó la presión de forma continua hasta finalmente 4,5 kPa (45 mbar). Se aumentó la temperatura a 200 °C, la presión a 11,5 kPa (115 mbar) y se completó la reacción hasta un tiempo de progreso total de 27 horas. Durante toda la  
35 reacción se acumularon destilados en un colector enfriado con hielo seco. Se determinó la cantidad de 1,4-dioxano producido mediante cromatografía de gases en 17,6 g.

Análisis del poliéster:

40 Índice hidroxilo: 234 mg·KOH/g  
Índice de acidez: 1,6 mg de KOH/g  
Viscosidad: 11300 mPas (25 °C), 930 mPas (50 °C), 190 mPas (75 °C)  
Cantidad de poliéster formado: 2982 g  
Cantidad de dioxano con respecto a cantidad de poliéster: 17,6 g / 2,982 kg = 5,92 g de dioxano/kg de poliéster  
45 Cantidad de dioxano con respecto a la cantidad de dietilenglicol usado: 17,6 g / 1,738 kg = 10,16 g de dioxano/kg de dietilenglicol

**Ejemplo 2** (procedimiento de 2 etapas, de acuerdo con la invención):

En un aparato de acuerdo con el Ejemplo 1 se dispusieron con inertización con nitrógeno a 180 °C 1444 g (9,76 mol) de PSA y se añadieron lentamente 1193 g (11,26 mol) de dietilenglicol. Después de 1 hora se disminuyó la temperatura a 150 °C. Se añadieron 356 g (2,44 mol) de ácido adípico y 429 g (6,92 mol) de EG y se hicieron reaccionar completamente durante 3 horas a 200 °C. Se añadieron 65 mg de cloruro de estaño II dihidrato y se disminuyó la presión a 30 kPa (300 mbar). A lo largo de otras 5 horas se disminuyó la presión de forma continua hasta finalmente 8 kPa (80 mbar) y se completó la reacción hasta un tiempo de progreso total de 21 horas. Durante toda la reacción se recogieron destilados en un colector enfriado con hielo seco. Se determinó la cantidad de 1,4-dioxano producido mediante cromatografía de gases en 4,8 g, el índice hidroxilo en 199 mg de KOH/g (calculado: 212 mg de KOH/g), se añadieron 160 g (1,51 mol) de dietilenglicol y se equilibró a presión normal y 200 °C durante 5 horas.

## Análisis del poliéster:

Índice hidroxilo: 239,7 mg de KOH/g  
 Índice de acidez: 2,1 mg de KOH/g  
 Viscosidad: 8700 mPas (25 °C), 820 mPas (50 °C), 180 mPas (75 °C)  
 Cantidad de poliéster formado: 3315 g  
 Cantidad de dioxano con respecto a cantidad de poliéster: 4,8 g / 3,315 kg = 1,45 g de dioxano/kg de poliéster  
 Cantidad de dioxano con respecto a cantidad de dietilenglicol usado: 4,8 g / 1,353 kg = 3,55 g de dioxano/kg de dietilenglicol.

A continuación se usan las siguientes denominaciones:

“Masa de éster, teórica” se refiere al rendimiento teórico de poliéster (sin reacciones secundarias) calculado a partir de las cantidades usadas de sustancias de partida.

“Masa de éster, sin dioxano” se refiere a la cantidad determinada experimentalmente de poliéster obtenido.

Tabla 1: ejemplo comparativo 1 y ejemplos de acuerdo con la invención 2 a 5 para poliésteres con índices de hidroxilo en el intervalo de 230 a 260 mg de KOH/g.

Como catalizador se usaron respectivamente 20 ppm de cloruro de estaño II dihidrato.

Ejemplo		1	2	3	4	5
		(Comparación)				
Modo de proceder (procedimiento de preparación)		1 etapa	2 etapas	2 etapas	2 etapas	2 etapas
Anhídrido de ácido ftálico (PSA)	[mol]	9,71	9,76	10,45	9,76	9,76
	[g]	1437,1	1444,5	1546,6	1444,5	1444,5
Dietilenglicol (DEG)	[mol]	16,39	11,26	10,45	9,76	8,26
	[g]	1737,3	1193,5	1107,7	1034,7	875,6
Ácido adípico	[mol]		2,44	1,49	2,44	2,44
	[g]		356,2	217,5	356,2	356,2
Etilenglicol (EG)	[mol]		6,92	5,97	6,92	9,92
	[g]		429	370	429	429
DEG (adición secundaria en la etapa b.))	[mol]		1,51	2,9	3,32	4,43
	[g]		160,1	307,4	351,9	469,6
Relación DEG/PSA, etapa a)	[mol/mol]	1,69	1,15	1,00	1,00	0,85
Proporción (DEG+PSA), total	[% en peso]	100	78,1	83,4	78,3	78,0
Proporción (DEG+PSA), etapa a)	[% en peso]	Omitido	77,1	81,9	75,9	74,7
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	234	239,7	232	235	258,7
Índice de acidez	[mg de KOH/g]	1,6	2,3	0,5	0,7	1,2
Máx. temperatura de reacción	[ °C]	200	200	200	200	200
Tiempo de ejecución	[h]	27	27	35	38	27



(continuación)

Ejemplo		1	2	3	4	5
		(Comparación)				
Dioxano, encontrado (destilado)	[g]	17,6	4,8	5,2	4,9	2,3
Cantidad de uso de dietilenglicol	[g]	1737	1354	1415	1386	1345
Masa de éster, teórica	[g]	3000	3320	3308	3353	3311
Masa de éster, sin dioxano	[g]	2982	3315	3302	3348	3309
g de dioxano/kg de poliéster	[g de dioxano / kg de poliéster]	5,92	1,45	1,59	1,47	0,70
g de dioxano/kg de dietilenglicol	[g de dioxano / kg de dietilenglicol]	10,16	3,55	3,70	3,54	1,72
Viscosidad (a 50 °C)	[mPas]	930	820	1060	850	920

DEG = Dietilenglicol - PSA = anhídrido de ácido ftálico

Tabla 2: ejemplo comparativo 6 y ejemplo de acuerdo con la invención 7 para poliésteres con índices de hidroxilo en el intervalo de 280 a 300 mg de KOH/g.

5 Como catalizador se usaron respectivamente 20 ppm de cloruro de estaño II dihidrato.

Ejemplo		6 (Comparación)	7
Modo de proceder (procedimiento de preparación)		1 etapa	2 etapas
Anhídrido de ácido ftálico (PSA)	[mol]	9,35	9,64
	[g]	1383,8	1426,7
Dietilenglicol (DEG)	[mol]	17,85	9,64
	[g]	1892,1	1021,8
Ácido adípico	[mol]		2,41
	[g]		351,9
Etilenglicol (EG)	[mol]		7,41
	[g]		459,4
DEG (adición secundaria en la etapa b.))	[mol]		1,34
	[g]		142,0
Relación DEG/PSA, etapa a)	[mol/mol]	1,91	1,0
Proporción (DEG+PSA), total	[% en peso]	100	76,2
Proporción (DEG+PSA), etapa a)	[% en peso]	Omitido ya que es de 1 etapa	75,1
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	296	282
Índice de acidez	[mg de KOH/g]	3,2	3,2
Máx. temperatura de reacción	[ °C]	200	200
Tiempo de ejecución	[h]	30	24
Dioxano, encontrado	[g]	16,7	2,5
Cantidad de uso de dietilenglicol	[g]	1892	1164
Masa de éster, teórica	[g]	3108	3142
Masa de éster, sin dioxano	[g]	3091	3139
g de dioxano/kg de poliéster	[g de dioxano / kg de poliéster]	5,40	0,81
g de dioxano/kg de dietilenglicol	[g de dioxano / kg de dietilenglicol]	8,83	2,18
Viscosidad (a 50 °C)	[mPas]	440	540

DEG = Dietilenglicol - PSA = anhídrido de ácido ftálico

5 A partir de las Tablas 1 y 2 se ve claramente que la producción de dioxano se puede reducir de manera muy manifiesta mediante la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención. De este modo se producen, por ejemplo, según el procedimiento convencional de acuerdo con el ejemplo comparativo 6 por kg de poliéster formado 5,40 g de dioxano o con respecto a la cantidad de dietilenglicol usado 8,83 g de dioxano, mientras que en el ejemplo 7 de acuerdo con la invención se producen ya solamente 0,81 g de dioxano por kg de poliéster o ya solamente 2,18 g de dioxano por kg de dietilenglicol usado.

De la misma calidad son los efectos para las variantes indicadas en la Tabla 1, que se diferencian de los ejemplos de la Tabla 2 esencialmente en el índice de OH del poliéster.

B. Ejemplos para la preparación de una espuma dura de PUR/PIR:

10 **Ejemplos 8-10:**

Componentes usados:

- (a) Poliésteres del ejemplo comparativo 1 (ej. comp. 1) o los ejemplos de acuerdo con la invención 3 o 4
- (b) TCPP, tris(1-cloro-2-propil)-fosfato de la empresa Lanxess GmbH, Alemania.
- (c) TEP, trietilfosfato de la empresa Levagard.
- 15 (d) Aditivo 1132 de la empresa Bayer MaterialScience, que contiene el producto de reacción de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol con un índice de acidez de aproximadamente 97 mg de KOH/g.
- (e) PET V 657, poliéster de polióxido de etileno trifuncional iniciado en 1,1,1-trimetilolpropano con una masa molar de aproximadamente 600 Da de la empresa Bayer MaterialScience AG.
- (f) Estabilizante, copolimerizado de polieterpolisiloxano de la empresa Evonik.

20 El aditivo de formación de espuma (b-f) indicado en la Tabla 3 está compuesto de 20 partes en peso del componente (b), 5 partes en peso del componente (c), 2,2 partes en peso del componente (d), 5 partes en peso del componente (e) y 4 partes en peso del componente (f).

- Activador (g) sal de ácido carboxílico (catalizador de PIR): Desmorapid® VP.PU 30HB13 de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.
- 25 Isocianato: (h) Desmodur® VP.PU 44V70L, poliisocianato polimérico basado en 4,4'-difenilmetanodiisocianato con un contenido de NCO de aproximadamente el 31,5% en peso de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

30 A escala de laboratorio se pesan todas las materias primas de la formulación de espuma dura con excepción del componente de poliisocianato en un vaso de cartón, se calientan a 23 °C, se mezclan mediante una mezcladora de laboratorio Pendraulik (por ejemplo, de tipo LM-34 de la empresa Pendraulik) y eventualmente se añade agente de expansión evaporado (pentano). A continuación se añadió el componente de poliisocianato (eventualmente calentado a 23 °C) con agitación a la mezcla de poliéster, la misma se mezcló de forma intensa y la mezcla de reacción se vertió en moldes que están equipados con una capa de cubrición metálica (empresa Corus). Después de 2,5 minutos se determinó la dureza de la espuma mediante un procedimiento de impresión y después de 8-10 minutos, la temperatura central máxima. Se dejó reaccionar durante al menos otras 24 horas a 23 °C y a continuación se determinaron las siguientes propiedades:

35 Ensayo de BVD correspondiente al ensayo básico suizo para la determinación del grado de combustibilidad de materiales de construcción de la asociación de aseguradoras contra incendios cantonales en la edición de 1988, con los anexos de 1990, 1994, 1995 y 2005 (a obtener en Vereinigung kantonaler Feuerversicherungen, Bundesstr. 20, 3011 Bern, Suiza).

- Adhesión: se determina desprendiendo la capa de cubrición espumada y determinando la fuerza necesaria para ello mediante una balanza de resorte
- Alteración: evaluación visual de formación de cavidades después de arrancar la capa de cubrición. Se diferenció "ninguna" (ninguna cavidad en una superficie de 1 m<sup>2</sup>), "poca" (hasta el 5% de la superficie presenta cavidades), "media" (el 5-20% de la superficie presenta cavidades) e "intensa" formación de cavidades (más del 20% de la superficie presenta cavidades).
- 45

Tabla 3: formulaciones y propiedades de las espumas duras [pts. se refiere a partes en peso]

Ejemplo		8	9	10 (Comparación)
Componente (a):				
Poliéster del Ej. 4	[pts.]	63,8		
Poliéster del Ej. 3	[pts.]		63,8	
Poliéster del Ej. Comp. 1	[pts.]			63,8
Aditivo de formación de espuma (b-f)	[pts.]	36,2	36,2	36,2

(continuación)

Ejemplo		8	9	10 (Comparación)
Pentano	[pts.]	15,6	15,5	15,6
Activador (g)	[pts.]	4,7	4,7	5,6
Desmodur® 44V70L (h)	[pts.]	160,0	159,0	162,0
<u>Propiedades de las espumas duras</u>				
Clase de inflamación/altura de llama	[mm]	Cl. 5/100-120	Cl. 5/100-120	Cl. 5/100-120
Adhesión	[N]	40	40	30
Alteración		media	media	poca
Dureza		8	8	5
Temperatura central	[ °C]	155	158	160

**Ejemplos 11 y 12:**

Tabla 4: formulaciones de las espumas duras de PIR [pts. se refiere a partes en peso]

Ejemplo		11	12
Componente (a):			
Polioléster del Ej. 2	[pts.]	64	64
Polioléter basado en TMP y óxido de etileno, funcionalidad 2, índice de OH 240 mg de KOH/g	[pts.]	5	5
Polioléster de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol, índice de OH 795 mg de KOH/g	[pts.]	2,2	2,2
Tris(1-cloro-2-propil)-fosfato, TCPP (b)	[pts.]	20	20
Trietilfosfato, TEP (c)	[pts.]	5	5
Estabilizante (f)	[pts.]	4	6
Pentano	[pts.]	15	15
Activador (g)	[pts.]	5	5
Desmodur® 44V70L (h)		+	+
Índice (índice característico)		360	360

- 5 Las espumas duras obtenidas de acuerdo con los Ejemplos 11 y 12 mostraron con densidades (ISO 845) en el intervalo de 40-41 kg/m<sup>3</sup> el siguiente perfil de propiedades:

Resistencias a la tracción: 0,14 N/mm<sup>2</sup> (DIN 53292), módulo de tracción (DIN 53292): 6,4 N/mm<sup>2</sup>  
 Tensión de compresión: (DIN 53291): 0,15 N/mm<sup>2</sup>, módulo de compresión (DIN 53291): 4,3 N/mm<sup>2</sup>  
 Resistencia a la cizalla (DIN 12090): 0,19 N/mm<sup>2</sup> y módulo de elasticidad transversal (DIN 12090): 3,8 N/mm<sup>2</sup>

- 10 Las espumas duras de acuerdo con la invención de los Ejemplos 11 y 12 se comprobaron además con respecto al comportamiento de combustión en el ensayo de elemento único en combustión (Single Burning Item (SBI)) de acuerdo con EN 13823. Para esto se prepararon elementos compuestos de metal disponibles en el mercado con elementos compuestos de metal que contienen la espuma dura de acuerdo con la invención de acuerdo con el ejemplo 11 o 12 (véase los ejemplos 17 u 18) así como con espumas comparativas (ejemplos comparativos 13 a 16) y se sometieron al ensayo. Se obtuvieron los resultados representados en la siguiente Tabla 5:

Tabla 5: composición y propiedades de los elementos compuestos de metal

Ejemplo	13 (Comparación)	14 (Comparación)	15 (Comparación)	16 (Comparación)	17	18
Sistemas de espuma de tipo de panel	PUR B2	PUR B2	PIR A	PIR B	PIR C del Ejemplo 11	PIR D del Ejemplo 12
Base de polioli del sistema de espuma	Polioléter	Polioléter	Mezcla de polioléter (no de acuerdo con la invención) y polioléter	Poliestereterol	Polioléter de acuerdo con el Ejemplo 2	Polioléter de acuerdo con el Ejemplo 2
Índice de OH	340	340	240	170	180	180
Índice	140	140	200	330	360	360
FIGRA [W/s]	26	81	42	47	42	29
THR <sub>600</sub> [MJ]	3,4	7,6	4,0	3,8	3,5	2,8
SMOGRA [m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]	25	58	16	10	9	4
TSP <sub>600</sub> [m <sup>4</sup> ]	293	606	177	143	113	53 (47)*
Clasificación	B/S3/D0	C/S3/D0	B/S2/D0	B/S2/D0	B/S2/D0	B/S2/D0

\*: Repetición del ensayo

5 Con el valor de FIGRA (fire growth rate; velocidad de propagación de fuego) es posible una clasificación en la Clase C por debajo de 250 W/s y en la Clase B por debajo de 120 W/s. En el caso del valor de THR<sub>600</sub> (total heat release; liberación total de calor después de 600 segundos) se clasifica un valor de menos de 15 MJ en la Clase C y de menos de 7,5 MJ en la Clase B. Un valor de SMOGRA (smoke growth rate; velocidad de propagación de humo) de menos de 180 m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> se clasifica en la clase S2 y de menos de 30 m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup> en la Clase S1. Un valor de TSP<sub>600</sub> (total smoke production; formación total de humo después de 600 segundos) de menos de 200 m<sup>2</sup> se incluye en la Clase S2 y de menos de 50 m<sup>2</sup> en la Clase S1.

10 Un elemento compuesto de metal preparado con la espuma de acuerdo con la invención (Ejemplos 17 o 18) presenta dentro de los sistemas ensayados el valor de TSP<sub>600</sub> con diferencia menor. En el caso del elemento compuesto de metal del Ejemplo 18 se consiguió incluso un valor de TSP<sub>600</sub> de 53 y - con una repetición del ensayo - 47, por lo que incluso es posible una clasificación en la Clase S1. También se tienen que destacar los bajos valores de THR<sub>600</sub> y SMOGRA. En total, la espuma dura de acuerdo con la invención muestra como consecuencia un comportamiento de combustión muy adecuado.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliolésteres, en el que en una etapa
- 5 a) se mezclan y hacen reaccionar al menos un anhídrido de ácido carboxílico (A) y dietilenglicol (B), encontrándose la proporción molar de los componentes (B) a (A) en el intervalo desde 1,5 a 1,0 hasta 0,7 a 1,0 y encontrándose la parte en peso de los componentes (A) y (B) con respecto al peso de todos los componentes de la mezcla en el intervalo entre el 66 y el 90% en peso, y en una etapa
- 10 b) al polioléster de la etapa a) se añade dietilenglicol (B), presentando el polioléster de la etapa a) una mayor masa molar que el polioléster de la etapa b), **caracterizado porque** en la etapa a) se añade al menos un glicol C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (C) adicional, excepto dietilenglicol, y al menos un ácido dicarboxílico C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> alifático (D) o al menos un glicol C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> (E) y al menos un ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> (F).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el anhídrido de ácido carboxílico (A) se selecciona entre el grupo constituido por anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico y anhídrido de ácido piromelítico, prefiriéndose el anhídrido de ácido carboxílico anhídrido de ácido ftálico.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el glicol C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> (C) se selecciona entre el grupo constituido por etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, prefiriéndose particularmente el glicol C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (C) etilenglicol.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> alifático (D) se selecciona entre el grupo constituido por ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico, prefiriéndose como el ácido dicarboxílico C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> (D) ácido adípico o ácido sebácico.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el glicol C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> (E) se selecciona entre el grupo constituido por 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,8-octanodiol.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico C<sub>4</sub> (F) se selecciona entre el grupo constituido por ácido succínico, ácido fumárico y ácido maleico.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la proporción molar de los componentes (B) a (A) se encuentra en el intervalo desde 1,2 a 1,0 hasta 0,75 a 1,0.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el índice de OH que resulta de las cantidades de uso (índice de OH teórico) del polioléster obtenido en la etapa a) se encuentra en el intervalo entre 80 y 260 g de KOH/kg.
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el índice de OH del polioléster obtenido en la etapa b) se encuentra en el intervalo entre 150-320 g de KOH/kg.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la parte en peso de los componentes (A) y (B) con respecto al peso de todos los componentes se encuentra en el intervalo entre el 66 y el 90% en peso.
11. Procedimiento para la preparación de una espuma de espuma de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR) que comprende las etapas
- 40 a) reacción de un polioléster que se puede obtener de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 con
- b) un componente que contiene poliisocianato,
- c) un agente de expansión,
- 45 d) uno o varios catalizadores
- e) eventualmente agentes ignífugos y/u otros coadyuvantes y aditivos.