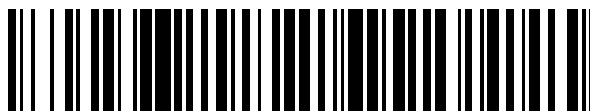


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 290**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2010 E 10723538 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2440596**

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

30 Prioridad:

10.06.2009 DE 102009024479

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

24.02.2014

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 y
KASPEREK, SILVIA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 444 290 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 poliésteres con pequeñas cantidades de residuo de dioxano

La presente invención se refiere a la preparación y al uso de poliésteres constituidos por al menos un α,ω -diol y un ácido dicarboxílico aromático o mezclas de estos o sus ésteres de alquilo o sus anhídridos y dietilenglicol, en donde se restringe en gran medida la formación de 1,4-dioxano a partir de dietilenglicol mediante una ejecución especial de la reacción.

Los poliésteres son componentes de importancia de muchos sistemas de poliuretano espumados y no espumados. Los poliésteres, tal como se usan para la formación de poliuretanos, presentan sobre todo grupos terminales hidroxilo que son accesibles en otra reacción con grupos isocianato. La masa molecular de los poliésteres se encuentra de forma típica en el intervalo de 200 a 5000 Dalton. Su preparación se realiza principalmente mediante policondensación de ácidos policarboxílicos, de forma particular ácidos dicarboxílicos, y polioles, de forma particular dioles, caracterizada porque en condiciones de deshidratación se hacen reaccionar grupos carboxilo e hidroxilo con formación de grupos éster. De forma alternativa se pueden usar también anhídridos de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico o anhídridos internos, por ejemplo, lactonas.

Las condiciones deshidratantes se pueden conseguir, por ejemplo, mediante la aplicación de vacío, el arrastre del agua de reacción mediante una corriente de gas inerte o la eliminación azeotrópica con un agente de arrastre (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/2, Makromolekulare Stoffe, editorial Thieme Stuttgart, autor E. Müller, páginas 1- 47, 1963).

Es conocido por el experto en la técnica que en la esterificación de ácidos policarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico o ácido ftálico, usados en su mayor parte en forma de anhídrido de ácido ftálico, con dietilenglicol se genera de forma no deseable 1,4-dioxano como producto secundario. El dioxano que se genera en la producción se descarga a plantas industriales junto con el agua de reacción y se debe degradar después por ejemplo en instalaciones de depuración o quemarse después de concentrarlo. Mediante esta etapa de procedimiento adicional se aumentan los costes de la producción de poliéster.

El 1,4-dioxano que se genera como producto secundario conduce también a que se reduzca el rendimiento en producto deseado, ya que una parte del dietilenglicol usado no se incorpora al poliéster representado, sino que se separa como se describe en forma de 1,4-dioxano en la mezcla de reacción. Por tanto de la formación de 1,4-dioxano resulta una importante desventaja económica.

Adicionalmente la cantidad de 1,4-dioxano que se puede generar en una planta de producción puede estar limitada por exigencias de la licencia. La limitación de la cantidad de dioxano conduce en estos casos indirectamente a la limitación de la capacidad de producción de una planta para la producción de poliésteres.

Un objetivo de la presente invención es por tanto proporcionar un procedimiento para la preparación de poliésteres sintetizados a partir de al menos un α,ω -diol y ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y dietilenglicol que supere las desventajas del estado de la técnica.

De forma particular un objetivo de la presente invención, en la preparación de poliésteres a partir de al menos un α,ω -diol y ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y dietilenglicol, es limitar la cantidad de dioxano que se genera en relación a la cantidad de dietilenglicol usada. A este respecto se puede limitar la cantidad de dioxano por debajo de 20 g por kg, preferentemente por debajo de 10 g por kg de dietilenglicol usado.

Un objetivo adicional de la presente invención en la preparación de poliésteres a partir de al menos un α,ω -diol y ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y dietilenglicol es reducir la cantidad de dioxano que se genera en relación a la cantidad del poliéster formada. A este respecto se puede limitar la cantidad de dioxano por debajo de 4 g por kg, preferentemente por debajo de 3 g por kg de poliéster formado.

El objetivo citado previamente se consigue mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

La invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de poliésteres en el que en una etapa

a) se mezclan al menos un ácido dicarboxílico aromático o un éster de alquilo de un ácido dicarboxílico aromático o un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático (A) y al menos un α,ω -diol (B),

encontrándose la relación molar de los componentes (B) a (A) en el intervalo de 20 a 1 hasta 1,05 a 1 y la proporción en peso de los componentes (A) y (B) en total referido al peso de la mezcla que se obtiene en la etapa c) en el intervalo del 55 al 99 % en peso, formándose un poliéster, y

b) al poliéster obtenido en la etapa a) se añade anhídrido de ácido ftálico (C) en la relación molar de los componentes (C) al al menos un ácido dicarboxílico aromático o al éster de alquilo del ácido dicarboxílico aromático o al anhídrido del ácido dicarboxílico aromático (A) añadido en la etapa a) o en el intervalo de 0 a 1

hasta 2 a 1, preferentemente 0,1 a 1 hasta 1,5 a 1, formándose un polioléster, y

c) al polioléster obtenido en la etapa b) se añade dietilenglicol (D) en la proporción en peso del 1 al 35 % en peso, referida al peso de la mezcla, formándose un polioléster,

5 presentando el polioléster obtenido en la etapa b) una masa molecular mayor que el polioléster obtenido en la etapa c).

Evidentemente se puede omitir la etapa b) en el caso en que la relación molar de los componentes (C) al al menos un ácido dicarboxílico aromático (A) añadido en la etapa a) tome el valor de 0.

10 Los componentes que faltan en la etapa a) hasta el 100 % en peso, referido al peso de la mezcla obtenida en la etapa c) se pueden añadir en las etapas b) y/o c), sin embargo se pueden añadir también como componentes adicionales (E) además de los componentes (A), (B), (C) o (D) en las etapas a) y/o b) y/o c). La mezcla obtenida en la etapa c), que contiene los componentes añadidos en las etapas a) a c) o bien sus productos de reacción, es la base para los datos en peso. Preferentemente en estos componentes (E) adicionales se trata de polioles de bajo peso molecular, por ejemplo de 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol o glicerina, o bien de poliéteres y/o poliolésteres ramificados con funcionalidades numéricas medias mayores de 2. Se prefieren añadir estos componentes (E) adicionales en la etapa a).

20 Los ácidos carboxílicos (A) son aromáticos y se trata de al menos uno de los ácidos ftálicos isoméricos, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico o mezclas de los mismos. En lugar de ácidos carboxílicos aromáticos o en mezcla con los ácidos carboxílicos aromáticos se pueden usar también sus ésteres de alquilo o anhídridos, de forma particular anhídrido de ácido ftálico. Preferentemente en los ésteres de alquilo se trata de diésteres, en los que ambos grupos carboxilo están esterificados. A este respecto los dos grupos éster pueden ser iguales o diferentes. Alquilo significa a este respecto preferentemente alquilo C₁-C₂₀, con especial preferencia metilo, etilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo con sus isómeros, hexilo con sus isómeros, heptilo con sus isómeros, octilo con sus isómeros, nonilo con sus isómeros, decilo con sus isómeros así como C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₀, respectivamente con sus isómeros.

25 Se prefiere el ácido dicarboxílico aromático (A) seleccionado del grupo constituido por ácido tereftálico y ácido isoftálico: se prefiere con muy especial preferencia el ácido dicarboxílico aromático ácido tereftálico, incluyendo sus ésteres de dialquilo, formándose entonces en lugar de agua alcohol alquílico como producto de condensación.

Como α,ω -dioles (B) se tienen en cuenta etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, así como sus homólogos superiores con masas moleculares numéricas medias de 150 a 410 g/mol.

30 De acuerdo con la invención la adición del dietilenglicol (D) se realiza en la etapa c) y el equilibrio en el peso de poliéster de forma que la distribución de los oligómeros individuales del polioléster corresponda a la función de distribución de Flory de oligómeros (P. J. Flory, Principles of Polymer-Chemistry, Cornell University Press, Ithaca 1953, página 317 y siguientes). Los poliolésteres de un tipo predeterminado que se encuentran en equilibrio de Flory presentan siempre la misma distribución de oligómeros y resultan por lo tanto propiedades del material consistentes en relación a los materiales de poliuretano preparados a partir de ellos.

40 La adición del dietilenglicol (D) se realiza en la etapa c) a temperatura discrecional tanto del polioléster de la etapa b), como dado el caso del polioléster obtenido de la etapa a) como también del dietilenglicol que se añade. Preferentemente el dietilenglicol que se adiciona después presenta una temperatura desde temperatura ambiente (20 °C) a 60 °C, el polioléster de la etapa b), o dado el caso de la etapa a), una temperatura elevada de 120 a 200 °C. El dietilenglicol (D) se añade en las condiciones de laboratorio en contracorriente de nitrógeno, en condiciones industriales preferentemente mediante aplicación de vacío en el recipiente.

45 Cuando se usan las mismas cantidades de las mismas sustancias de uso las propiedades de los poliolésteres preparados de acuerdo con la invención se diferencian de poliolésteres preparados no de acuerdo con la invención no sólo en lo que respecta a los rendimientos, sino también en lo que respecta a sus propiedades. Bajo estas condiciones es mayor, por ejemplo, el índice de hidroxilo de los poliolésteres de acuerdo con la invención o bien sus masas moleculares son menores que los de procedimientos no de acuerdo con la invención. En correspondencia es también válido para poliuretano (PUR) preparado a partir de estos. Esto es consecuencia del dioxano formado a partir de dietilenglicol en el caso no de acuerdo con la invención.

50 Evidentemente se puede compensar en el caso no de acuerdo con la invención la pérdida parcial de dietilenglicol compensando la cantidad de dietilenglicol perdida como dioxano bien con adición previa o bien con posterioridad. En este caso se obtienen poliolésteres similares; sin embargo en el procedimiento no de acuerdo con la invención se diferencian las formulaciones en que la cantidad aportada de polioléster para la síntesis es mayor, de forma desventajosa, a igual composición bruta de la cantidad requerida de sustancias de uso, de forma particular en dietilenglicol.

55 La cantidad que se tiene que añadir de dietilenglicol (D) se determina mediante el índice de OH del producto de la etapa b), o dado el caso de la etapa a) y el índice de OH del producto final pretendido, así como de la magnitud de la

ES 2 444 290 T3

preparación según la fórmula siguiente:

$$\text{Adición de dietilenglicol (D) en g} = (Z - Y) * M / (1058 - Z)$$

con

	Índice de OH final según la etapa c)	Z
5	Índice de OH encontrado de la etapa b), o dado el caso de la etapa a),	Y
	Cantidad de poliéster de la etapa b), o dado el caso de la etapa a), en g	M
	Índice de OH del dietilenglicol	1058

El aporte de dietilenglicol (D) se puede realizar durante un periodo de tiempo prolongado, por ejemplo, durante 1 a 5 horas, de forma continua, uniforme o no uniforme o de una sola vez.

10 Preferentemente la relación en moles de los componentes (B) a (A) se encuentra en el intervalo de 1,1 a 1,0 hasta 10,0 a 1,0.

Preferentemente el índice de OH del poliéster obtenido de la etapa a) se encuentra en el intervalo entre 28 y 560 KOH/Kg, preferentemente en el intervalo entre 37 y 450 KOH/kg.

15 Preferentemente la masa molecular del poliéster que se obtiene de la etapa a) se encuentra en el intervalo entre 4000 y 200, preferentemente en el intervalo entre 3000 y 250 g/mol.

Preferentemente el índice de OH del poliéster que se obtiene de la etapa b) se encuentra en el intervalo entre 25 y 190 g de KOH/kg, preferentemente en el intervalo entre 28 y 160 g de KOH/kg.

Preferentemente la masa molecular del poliéster que se obtiene de la etapa b) se encuentra en el intervalo entre 4500 y 600, preferentemente en el intervalo entre 4000 y 700 g/mol.

20 Preferentemente la viscosidad del poliéster que se obtiene de la etapa b) se encuentra a una temperatura de 25 °C en el intervalo entre 400 y 2000 mPas, preferentemente en el intervalo entre 450 y 15000 mPas.

Preferentemente la proporción en peso de la suma de los componentes (A) y (B) en la etapa a) referida al peso de la mezcla está en el intervalo entre el 60 y el 90 % en peso.

25 Se prefiere añadir en la etapa b) al poliéster obtenido en la etapa a) anhídrido de ácido ftálico (C) en relación molar de los componentes (C) al al menos un ácido dicarboxílico aromático (A) añadido en la etapa a) en el intervalo de 0 a 1 hasta 1,5 a 1.

30 El índice de OH se determina haciendo reaccionar en una muestra del poliéster los grupos terminales hidroxilo en primer lugar con un exceso definido de un anhídrido, por ejemplo, anhídrido de ácido acético, que hidroliza el anhídrido en exceso y se determina el contenido en grupos carboxilo mediante valoración directa con una base fuerte, por ejemplo, hidróxido de sodio. La diferencia de grupos carboxilo incorporados en forma de anhídrido y los grupos carboxilo encontrados experimentalmente es una medida de la cantidad de grupos hidroxilo de la muestra. En tanto que este valor se corrija con la cantidad de la muestra original a consecuencia de esterificación no completa de grupos carboxilo contenidos, es decir, el índice de ácido, se obtiene el índice de OH. La mayor parte de las valoraciones llevadas a cabo con hidróxido de sodio se transforman a este respecto en la cantidad equivalente de hidróxido de sodio, de modo que los índices de ácido y de hidroxilo presentan la dimensión de g KOH/g. Entre índice de hidroxilo (OH#) y peso molecular numérico medio (M) existe a este respecto la siguiente relación numérica: $M = (56100 * F) / OH\#$. F significa a este respecto la funcionalidad media numérica y se puede deducir fácilmente de la formulación.

40 La viscosidad se determina con ayuda de un viscosímetro de placa Kegel, por ejemplo, Physica MCR 51 de la compañía Anton Paar, extrapolándose a tasa de cizallamiento nula. Los polioles de acuerdo con la invención no son en su mayor parte de estructura viscosa.

Los poliésteres que se obtienen de la etapa c) presentan preferentemente índices de ácido en el intervalo de 0,5 a 3,5.

45 Preferentemente se lleva a cabo un procedimiento a vacío para la preparación de poliésteres de acuerdo con la invención a presiones absolutas en el intervalo de 110 kPa a 0,5 kPa, con especial preferencia de 100 kPa a 1 kPa, y a temperaturas en el intervalo de 100 a 250, preferentemente de 180 a 240 °C.

Preferentemente el procedimiento para la preparación de poliésteres de acuerdo con la invención se lleva a cabo disponiendo los componentes (B) de la etapa a), añadiendo los componentes (A) con agitación y condensando en primer lugar y preferentemente a presiones absolutas de 100 kPa a 110 kPa con uso de un gas protector a

- temperaturas en el intervalo de 100 a 240 °C, con especial preferencia a temperaturas en el intervalo de 180 a 240 °C hasta que el ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o sus ésteres de alquilo están claramente disueltos. Se prefiere a continuación, dado el caso tras adición de un catalizador de esterificación, reducir la presión absoluta en el transcurso de 1 a 4 horas por debajo de 10 kPa y a continuación policondensar a temperaturas en el intervalo de 180 a 240 °C y a presiones absolutas en el intervalo preferentemente de 1 kPa a 10 kPa, hasta un índice de ácido de 5 g de KOH/kg.
- 5 Para la preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención se pueden usar todos los catalizadores conocidos por el experto en la técnica. Se prefiere usar cloruro de estaño (II) y tetraalcoxilatos de titanio.
- 10 La reacción de los componentes para la preparación del poliéster de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en masa.
- De forma alternativa se pueden preparar poliésteres también mediante el procedimiento de insuflación de nitrógeno, en el que el condensado se retira mediante una corriente de nitrógeno del recipiente de reacción (J.H. Saunders und H.T. Frisch in Polyurethanes: Chemistry and Technology, Parte I. Chemistry, Interscience published John Wiley and Sons, Nueva York 1962, página 45).
- 15 La invención se refiere también a poliésteres que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.
- Los poliésteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención se usan preferentemente para la preparación de poliuretanos. El poliuretano es un material polifacético, que es de uso en muchos campos. Debido a la gran diversidad de los materiales que se pueden usar se pueden preparar productos con distintas propiedades, por ejemplo, espumas para aislamiento, espumas blandas de bloques para colchones, espumas blandas de moldeo para asientos de automóvil y almohadas, espumas acústicas para el aislamiento contra el ruido, espumas termoplásticas, espumas para calzado o espumas microcelulares, pero también sistemas de colada compactos y poliuretanos termoplásticos.
- 20 Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, que dado el caso puede contener grupos poliisocianato, (espuma de PUR-PIR), en el que
- 25 a) se prepara poliéster según el procedimiento de acuerdo con la invención y a continuación el poliéster así obtenido
- b) se hace reaccionar con al menos un componente que contiene poliisocianato,
- c) en presencia de uno o varios agentes de expansión,
- 30 d) en presencia de uno o varios catalizadores y
- e) dado el caso en presencia de uno o varios agentes ignífugos y dado el caso en presencia de otros coadyuvantes y aditivos y
- f) dado el caso con al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos distinto del poliéster de la etapa a).
- 35 La invención se refiere también a las espumas de PUR-PIR que se pueden obtener con los procedimientos de acuerdo con la invención.
- Como componentes que contienen poliisocianato se tienen en cuenta los habituales di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y de forma particular aromáticos. Se usan preferentemente toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y de forma particular mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI polímero). Los isocianatos también pueden estar modificados, por ejemplo, mediante inclusión de grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y de forma particular uretano. Para la preparación de espumas rígidas de poliuretano se usa de forma particular MDI polimérico. La formación de isocianurato se realiza en el estado de la técnica prácticamente exclusivamente durante la reacción de espumación y conduce a espumas de PUR/PIR piroretardantes, que se usan preferentemente en la espuma rígida industrial, por ejemplo en construcción como placas aislantes, elementos sándwich, aislamientos tubulares y componentes de vehículos pesados.
- 40 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 en general compuestos que se describen a continuación en general.
- 45 Como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato se tienen en cuenta de forma particular aquellos que portan en la molécula dos o varios grupos reactivos, seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH₂, y grupos ácidos CH como, por ejemplo, grupos β-diceto. Para la producción de espumas de

5 poliuretano producidas preferentemente según el procedimiento de acuerdo con la invención se tienen en cuenta de forma particular compuestos con 2 a 8 grupos OH. Preferentemente se usan polieterpolioles y/o poliolésteres. El índice de hidroxilo de polieterpolioles y/o poliolésteres usados alcanza en la preparación de espumas de poliuretano preferentemente de 25 a 850 mg de KOH/g, con especial preferencia de 25 a 550 mg de KOH/g, los pesos moleculares son preferentemente mayores de 300 g/mol. Preferentemente el componente (f) contiene poliolésteres, que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica con hidróxidos de alquilo como hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o misopropilato 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 tierras blanqueantes 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 poliolésteres mediante catálisis de cianuro metálico doble, en donde es posible aquí también una forma de proceder en continuo.

10 Son óxidos de alquileo adecuados, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 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 alternativa sucesivamente como mezclas. Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrol, sacarosa, sorbitol, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, tolueno-diamina, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina así como otros alcoholes di- o polihidroxílicos, que por su parte pueden ser también oligoeterpolioles o aminas mono- o polifuncionales, así como agua.

15 Además el componente (f) puede contener poliolésteres, alargadores de cadena y/o agentes reticulantes opcionales. Como alargadores de cadena y/o agentes reticulantes se tienen en cuenta de forma particular aminas y alcoholes di- trifuncionales, de forma particular dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400 g/mol, preferentemente de 60 a 300. Preferentemente se usa como compuesto (f) polieterpolioles y/o poliolésteres con un índice de hidroxilo mayor de 160, con especial preferencia mayor de 200 mg de KOH/g y con especial preferencia de 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 inferior a 400 g/mol, preferentemente inferior a 200 g/mol. El compuesto (f) se encuentra por lo general en forma de líquido.

20 Como componente de expansión (c) se usan preferentemente hidrocarburos. Estos se pueden usar en mezcla con agua y/o otros agentes de expansión físicos. Con esto se entiende compuestos que están disueltos o emulsionados en las sustancias individuales de la preparación 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.

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

30 Como catalizadores (d) para la preparación de espumas de poliuretano o de poliisocianurato de acuerdo con la invención se usan los catalizadores de formación de poliuretano o de poliisocianato habituales y conocidos, por ejemplo compuestos de estaño orgánicos como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutylestaño 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 cuaternarias alifáticas.

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

40 La reacción de los componentes previamente citados se realiza dado el caso 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 o envejecimiento por oxidación, térmica o microbiana, preferentemente agentes ignífugos y/o estabilizadores de espuma. Como estabilizadores de espuma se designan sustancias que promueven la formación de una estructura de celda uniforme con la formación de espuma. Por ejemplo, cabe citar: 45 estabilizadores de espuma que contienen silicona como polimerizados mixtos de siloxano-oxialquileo y otros organopolisiloxanos, además de productos de alcoxilación de alcoholes grasos, oxoalcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquilfenoles, alquilresorcinas, alquilresorcina, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquil-anilina, 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 alquilresorcinas, 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.

5 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-cloretil)-etileno. Además de los fosfatos sustituidos con halógeno citados se pueden usar también agentes ignífugos inorgánicos como fósforo rojo, preparados 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 la resistencia a la inflamación de las espumas rígidas de PUR o de PUR/PIR preparadas de acuerdo con la invención. Como otros agentes ignífugos sin halógeno líquidos se pueden usar etanofosfonato de dietilo (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 del 0 al 30 % en peso, con especial preferencia del 2 al 25 % en peso, de forma particular del 2,5 al 15 % en peso, referida al peso total de los componentes (b) a (e).

Se dan en la bibliografía especializada otros datos sobre las sustancias de partida citadas anteriormente y otras, por ejemplo, en el Kunststoffhandbuch, tomo VII, Polyurethane, editorial Carl Hanser München, Viena, 1^a, 2^a y 3^a edición 1966, 1983 y 1993.

20 Para la preparación 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.

25 Las espumas rígidas de poliuretano se pueden preparar en discontinuo o en continuo con ayuda de procedimientos conocidos. Son conocidos por el experto en la técnica, entre otros, la preparación de espuma en bloques (de forma continua y discontinua), el uso en sistemas monocomponentes (en discontinuo) y en espuma de molde de aislamiento (en discontinuo). La invención descrita en el presente documento se refiere a todos los procedimientos, preferentemente no obstante al procedimiento de doble cinta en continuo, pudiéndose usar como capas de cubrición materiales flexibles y/o rígidos.

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

Preferentemente las espumas de PUR o de PUR/PER de acuerdo con la invención presentan una densidad de 28 g/m³ a 300 g/m³, con especial preferencia de 30 g/m³ a 50 g/m³.

35 El uso de 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 conductos aislados, elementos sándwich, placas aislantes o aparatos frigoríficos.

40 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 que se generan mediante reacción de grupos isocianato con otros grupos como con grupos hidroxilo, estando presentes los grupos citados en su mayor parte junto con los grupos uretano en el polímero.

45 Un objeto adicional de la presente invención es el uso de poliésteres que se preparan según el procedimiento descrito previamente para la preparación de poliuretanos. El poliuretano es un material polifacético, que es de uso en muchos campos. Debido a la gran diversidad de los materiales que se pueden usar, se pueden preparar productos con distintas propiedades, por ejemplo, espumas para aislamiento, espumas blandas de bloques para colchones, espumas blandas de molde para asientos de automóvil y almohadas, espumas acústicas para el aislamiento contra el ruido, espumas termoplásticas, espumas para calzado o espumas microcelulares, pero también sistemas de colada compactos y poliuretanos termoplásticos.

A continuación se aclara la invención mediante ejemplos.

Ejemplos:

50 **Lista de las materias primas usadas en los ejemplos**

Ácido tereftálico	Interquisa
Anhídrido de ácido ftálico (PSA):	PSA industrial de la compañía Lanxess
Dietilenglicol (DEG):	DEG de la compañía Ineos

Cloruro de estaño (II) dihidratado:	de la compañía Aldrich
Polietilenglicol (PEG 200)	PEG 200 de la compañía Ineos.

Equipos usados y procedimientos de análisis:

5	Viscosímetro:	MCR 51 de la compañía Anton Paar
	Índice de hidroxilo:	según la norma DIN 53240
	Índice de ácido:	según la norma DIN 53402

Preparación de los poliésteres**Ejemplo A-1 (de acuerdo con la invención):**

10 En un matraz de 4 bocas y 4 litros, equipado con seta de calentamiento, agitador mecánico, termómetro interno, columna de cuerpos de relleno de 40 cm, cabezal de columna, refrigerante intensivo descendente y colector de enfriamiento con hielo seco, así como bomba de vacío de membrana se dispusieron en atmósfera de nitrógeno a 140 °C, 2134 g (10,67 mol) de PEG 200, se agitó con 1106 g (6,66 mol) de ácido tereftálico y se añadieron 78 mg de cloruro de estaño (II) dihidratado. Se aumentó la temperatura de reacción a 230 °C y se agitó a presión normal durante 22 horas, condensando el agua de reacción sin dioxano. Se añadieron otros 78 mg de cloruro de estaño (II) dihidratado, se redujo la presión en el transcurso de 3 horas a 3 kPa y se completó la reacción durante otras 17 horas. Se determinó el índice de ácido y el índice de hidroxilo en 0,2 o 130 mg de KOH/g y añadió 403 (3,8 mol) de dietilenglicol y se agitó durante 5 horas a 200 °C a presión normal en atmósfera de nitrógeno, sin que condense ya más agua de reacción.

Análisis del poliéster:

20	Índice de hidroxilo:	243,8 mg de KOH/g
	Índice de ácido:	0,2 mg de KOH/g
	Viscosidad:	1210 mPas (25 °C)

Se determinó la cantidad de 1,4-dioxano que se generó en el agua de reacción por cromatografía de gases como del 0 % en peso y en el poliéster que se generó como del 0,1 % en peso.

25 Ejemplo A-2 (de acuerdo con la invención)

Se procede como se describió en el ejemplo A-1; véanse las cantidades usadas en la tabla 1.

Ejemplo A-3 (de acuerdo con la invención)

30 En un equipo de reacción según el ejemplo A-1 se dispusieron en atmósfera de nitrógeno a 140 °C 2134 g (10,67 mol) de PEG 200, se agitó con 553 g (3,33 mol) de ácido tereftálico y se añadieron 78 mg de cloruro de estaño (II) dihidratado. Se aumentó la temperatura de reacción hasta 230 °C y se agitó a presión normal durante 4 segundos, separándose agua de reacción sin dioxano. Se redujo la temperatura a 180 °C, se añadieron 493 g (3,33 mol) de PSA conduciendo la reacción a presión normal durante otras 3 horas. Se añadieron otros 78 mg de cloruro de estaño (II) dihidratado, se redujo la presión en el transcurso de 3 horas hasta 3 kPa y se completó la reacción durante otras 15 horas. Se determinó el índice de ácido y de hidroxilo en 0,9 y en 133,1 mg de KOH/g y se añadieron 395 (3,73 mol) de dietilenglicol y se agitó durante 5 horas a 200 °C a presión normal en atmósfera de nitrógeno, sin que se separase más agua de reacción.

Análisis del poliéster:

40	Índice de hidroxilo:	242,9 mg de KOH/g
	Índice de ácido:	0,7 mg de KOH/g
	Viscosidad:	1300 mPas (25 °C)

Se determinó la cantidad de 1,4-dioxano que se generó en el agua de reacción por cromatografía de gases como del 0 % en peso y en el poliéster que se generó como del 0,1 % en peso

Ejemplo A-4 (de acuerdo con la invención)

Se procede como se describe en el ejemplo A-3; véanse las cantidades usadas en la tabla 1.

45

Tabla 1: ejemplos A-1 a A-4. Se usaron como catalizador respectivamente 50 ppm de cloruro de estaño (II) dihidratado

Ejemplo		A-1	A-2	A-3	A-4
Etapa 1					
PEG 200	[mol]	10,67	10,67	10,67	10,67
	[g]	2134	2134	2134	2134
Ácido tereftálico	[mol]	6,66	6,66	3,33	3,33
	[g]	1106	1106	553	553
Etapa 2					
Anhídrido de ácido ftálico	[mol]			3,33	3,33
	[g]			493	493
Etapa 3					
Dietilenglicol	[mol]	3,80	2,39	3,73	2,20
	[g]	403	253	395	233
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	243,8	205,7	242,9	202,5
Índice de ácido	[mg de KOH/g]	0,2	0,2	0,7	0,6
Temperatura máxima de reacción	[°C]	230	230	230	230
Tiempo de vertido	[h]	48	48	30	30
Dioxano, encontrado	[g]	0,34	0,34	0,34	0,32
Masa de éster, teórica	[g]	3403	3253	3395	3232
Masa de éster, sin dioxano	[g]	3402,7	3252,7	3394,7	3231,7
Dioxano/kg de éster	[g de dioxano/kg de éster]	0,1	0,1	0,1	0,1
Dioxano/kg de dietilenglicol	[g de dioxano/kg de dietilenglicol]	0,84	1,34	0,86	1,37
Viscosidad (a 25 °C)	[mPas]	1210	1850	1300	1850

Ejemplo A-5 (C) (comparativo)

- 5 En un equipo según el ejemplo A-1 se dispusieron en atmósfera de nitrógeno a 140 °C 441 g (2,98 mol) de PSA y se añadieron lentamente 285 g (2,69 mol) de dietilenglicol y se agitó durante una hora. Después se agitaron 2087 g (10,44 mol) de PEG 200 y 495 g (2,98 mol) de ácido tereftálico, así como 78 mg de cloruro de estaño (II) dihidratado, aumentándose la temperatura a 230 °C y se destiló a presión normal agua de reacción durante 5 horas. Después se añadieron otros 78 mg de cloruro de estaño (II) dihidratado, se redujo la presión lentamente y finalmente a 8 kPa y se completó la reacción en estas condiciones durante otras 15 horas.
- 10

Durante toda la reacción se reunieron los destilados en un colector de enfriamiento con hielo seco. Se determinó por cromatografía la cantidad de 1,4-dioxano que se generó como de 12,8 g.

Análisis del poliéster

- Índice de hidroxilo: 232,7 mg de KOH/g
- 5 Índice de ácido: 0,2 mg de KOH/g
- Viscosidad: 1160 mPas (25 °C)
- Cantidad de poliéster formado: 3135,2 g

Cantidad de dioxano referida a la cantidad de dietilenglicol usado:

$$12,8 \text{ g} / 0,285 \text{ kg} = 44,9 \text{ g dioxano/kg de dietilenglicol}$$

10 **Ejemplo A-6 (C) (comparativo)**

Se procede como se describe en A-5 (C); Véanse cantidades usadas en la tabla 2.

Tabla 2: ejemplos A-5 (C) y A6 (C).

Como catalizador se usaron respectivamente 50 ppm de cloruro de estaño (II) dihidratado.			
Ejemplo		A-5 (C)	A-6 (C)
Etapa 1			
Anhídrido de ácido tereftálico	[mol]	2,98	3,26
	[g]	441	542
Dietilenglicol	[mol]	2,69	2,94
	[g]	285	311
Etapa 2			
PEG	[mol]	10,44	9,20
	[g]	2087	1841
Ácido tereftálico	[mol]	2,98	3,26
	[g]	495	542
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	232,5	200,5
Índice de ácido	[mg de KOH/g]	0,2	0,7
Temperatura máxima de reacción	[°C]	230	230
Tiempo de vertido	[h]	21	36
Dioxano, encontrado	[g]	12,8	12,4
Masa de éster, teórico	[g]	3148	3004
Masa de éster, sin dioxano	[g]	3135,2	2991,6
Dioxano/kg de éster	[g de dioxano/kg de éster]	4,08	4,15

(continuación)

Dioxano/kg de dietilenglicol	[g de dioxano/kg de dietilenglicol]	44,9	39,9
Viscosidad (a 25 °C)	[mPas]	1160	1870

5 La comparación de las tablas 1 y 2 muestra que la proporción del dietilenglicol que se transforma en dioxano depende en formulaciones comparables fuertemente de la forma de proceder seleccionada. El procedimiento no de acuerdo con la invención da 44,9 o 39,9 g de dioxano por cada kg de DEG usado, por el contrario variantes de acuerdo con la invención presentan valores de 0,84 a 1,37.

Materias primas para espumas rígidas:

- a.) Poliésteres de los ejemplos A-1, A-2, A-3, A-4, A-5 (C) y A-6 (C)
- Aditivos para espumas, constituidos por b.) a f.):
- 10 b.) TCPP, fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) de la compañía Lanxess
- c.) TEP, fosfato de trietilo de la compañía Lanxess
- d.) Aditivo 1132 de la compañía Bayer MaterialScience
- e.) PET V 657, poliéster trifuncional con una masa molecular de aproximadamente 660 Da de la compañía Bayer MaterialScience AG
- 15 f.) Estabilizador copolimerizado de polieterpolisiloxano de la compañía Evonik
- g.) Activador: Desmorapid VP.PU 30HB 13 A de la compañía BMS
- h.) Desmodur VP.PU 44V70L, poliisocianato de la compañía Bayer MaterialScience
- i.) n-Pentano, de la compañía Kremer&Martin

20 Se pesan todas las materias primas de la formulación de espuma dura a escala de laboratorio con excepción del componente de poliisocianato en un vaso de cartón, se acondiciona térmicamente a 23 °C, se mezcla con un mezclador de laboratorio de Pendraulik (por ejemplo, Type LM-34 de la compañía Pendraulik) y se completa dado el caso con agente de expansión volátil (pentano). A continuación se añadieron con agitación los componentes de poliisocianato (igualmente acondicionados térmicamente a 23 °C) a la mezcla de poliéster, estos se mezclan intensivamente y se vierte la mezcla de reacción en moldes. Para la determinación de la adherencia y alteración se usan moldes que están dotados con una capa de cubierta metálica (compañía Corus). Se determina la dureza de la espuma determinando después de 2,5 minutos mediante un peso definido la profundidad por presión en mm. Se dejó reaccionar durante al menos otras 24 horas a 23 °C y a continuación se determinan las siguientes propiedades:

- 30 **Combustión:** ensayo BVD que corresponde al ensayo básico suizo para la determinación del grado de combustibilidad de materiales de construcción de la Vereinigung kantonaler Feuerversicherungen en la edición de 1988, con los suplementos de 1990, 1994,1995 y 2005. (Se hace referencia a Vereinigung kantonaler Feuerversicherungen, Bundesstr. 20, 3011 Berna, Suiza).
- Adherencia:** se determina retirando la capa de cubierta espumada y determinando la fuerza necesaria para tal fin mediante balanza de muelle
- 35 **Alteración:** valoración visual de la formación de rechupes. Se diferenció entre “ninguna, poca, media y fuerte” formación de rechupes.

Tabla 3: formulaciones para espuma

		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5 (C)	B-6 (C)
Poliéster del ejemplo A-1	[partes]	63,8					
Poliéster del ejemplo A-2	[partes]		63,8				
Poliéster del ejemplo A-3	[partes]			63,8			
Poliéster del ejemplo A-4	[partes]				63,8		

(continuación)

Polioléster del ejemplo A-5 (C)	[partes]					63,8	
Polioléster del ejemplo A-6 (C)	[partes]						63,8
Aditivo para espuma	[partes]	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2	36,2
Pentano	[partes]	16,2	15	15,9	14,6	15,9	14,8
Activador	[partes]	4,0	3,8	4,0	3,5	4,0	3,8
Desmodur 44V70L	[partes]	169	148	165	143	163	146
<u>Propiedades de las espumas rígidas</u>							
Clase de combustión / altura de la llama	Clase [mm]	Cl. 5 110-120	Cl. 5 120	Cl. 5 127	Cl. 5 120	Cl. 5 110-120	Cl. 5 120-140
Adherencia	[N]	40	50	42	50	52	50
Alteración		Media a fuerte	poca	poca	poca	poca	media
Dureza	[mm]	5	8	4	8	4	7

La tabla 3 muestra que todas las espumas alcanzan la clase de combustión 5 y presentan casi el mismo nivel de propiedades.

- 5 Aunque los ejemplos B-1 a B-4 se basan en poliésteres de acuerdo con la invención, que se caracterizarían entre otras cosas porque en su preparación no se forma prácticamente ningún dioxano como producto secundario, las espumas B-5 (C) y B-6 (C) se basan en poliésteres, que resultan bastante peores a este respecto. Debido a esto las espumas de acuerdo con la invención presentan importantes ventajas a la vista general de su preparación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliésteres, en el que en una etapa
 - 5 a) se mezclan al menos un ácido dicarboxílico aromático o un éster de alquilo de un ácido dicarboxílico aromático o un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático (A) y al menos un α,ω -diol (B), seleccionándose los α,ω -dioles (B) del grupo constituido por etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, así como sus homólogos superiores con masas moleculares numéricas medias de 150 a 410 g/mol,
 - y encontrándose la relación molar de los componentes (B) a (A) en el intervalo de 20 a 1 hasta 1,05 a 1 y la proporción en peso de los componentes (A) y (B) en total referida al peso de la mezcla que se obtiene en la etapa c) en el intervalo del 55 al 99 % en peso, formándose un poliéster, y
 - 10 b) al poliéster obtenido en la etapa a) se añade anhídrido de ácido ftálico (C) en la relación molar de los componentes (C) al por lo menos un ácido dicarboxílico aromático o al éster de alquilo del ácido dicarboxílico aromático o al anhídrido del ácido dicarboxílico aromático (A) añadido en la etapa a) en el intervalo de 0 a 1 hasta 2 a 1, formándose un poliéster, y
 - 15 c) al poliéster obtenido en la etapa b) se añade dietilenglicol (D) en la proporción en peso del 1 al 35 % en peso, referida al peso de la mezcla, formándose un poliéster,

presentando el poliéster obtenido en la etapa b) una masa molecular mayor que el poliéster obtenido en la etapa c).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico aromático (A) se selecciona del grupo constituido por ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico o mezclas de los mismos.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la relación molar de los componentes (B) a (A) se encuentra en el intervalo de 1,1 a 1,0 hasta 10,0 a 1,0.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la masa molecular del poliéster que se obtiene de la etapa a) se encuentra en el intervalo entre 4000 y 200, preferentemente en el intervalo entre 3000 y 250 g/mol.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el índice de OH del poliéster que se obtiene de la etapa a) se encuentra en el intervalo entre 28 y 560 KOH/kg.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la masa molecular del poliéster que se obtiene de la etapa b) se encuentra en el intervalo entre 4500 y 600, preferentemente en el intervalo entre 4000 y 700 g/mol.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el índice de OH del poliéster que se obtiene de la etapa b) se encuentra en el intervalo entre 25 y 190 g de KOH/kg.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la viscosidad del poliéster que se obtiene de la etapa b) se encuentra a una temperatura de 25 °C en el intervalo entre 400 y 20000 mPas, preferentemente en el intervalo entre 450 y 15000 mPas.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la proporción en peso de la suma de los componentes (A) y (B) se encuentra, referida al peso de la mezcla, en el intervalo entre el 60 y el 90 % en peso.
10. Procedimiento para la preparación de una espuma de poliuretano, que puede contener dado el caso grupos poliisocianurato, en el que
 - 40 a) se prepara un poliéster según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 y a continuación el poliéster así obtenido
 - b) se hace reaccionar con al menos un componente que contiene poliisocianato,
 - c) en presencia de uno o varios agentes de expansión,
 - d) en presencia de uno o varios catalizadores y
 - 45 e) dado el caso en presencia de uno o varios agentes ignífugos y dado el caso en presencia de otros coadyuvantes y aditivos y
 - f) dado el caso con al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos distinto del poliéster de la etapa a).