

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 943**

51 Int. Cl.:

C08G 63/00 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2012 E 12705276 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2675835**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliestereteroles**

30 Prioridad:

17.02.2011 EP 11154859

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KUNST, ANDREAS;
ZARBAKSH, SIRUS;
KAMPF, GUNNAR y
BALBO BLOCK, MARCO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 943 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 poliestereteroles

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de poliestereteroles mediante la alcoxilación de poliesteroles.

5 Es conocida la preparación de poliesteresterepolioles. En el documento DE 3.613.875 se describe, por ejemplo, un procedimiento para la preparación de poliesteresterepolioles en el que se usan para la preparación de poliesterpolioles preferiblemente ácidos carboxílicos alifáticos y para la alcoxilación del producto intermedio preferiblemente óxido de etileno.

10 La alcoxilación se lleva a cabo aquí a temperaturas relativamente altas de aproximadamente 160 °C, lo que puede conducir a reacciones secundarias.

15 El uso de ésteres para mejorar la ignifugidad de espumas duras de PIR (poliisocianurato) y PUR (poliuretano) es igualmente conocido y está descrito. Dichos sistemas se caracterizan, en comparación con las espumas duras de PUR clásicas basadas en OP-éter, por una reactividad elevada y una mala adherencia, que en el caso de espumas duras de PUR basadas en éster puede estar incluso al límite. Para mejorar la adherencia, se ha usado por eso en dichos sistemas frecuentemente un mediador de la adhesión, como se describe en el documento EP 1516720 A1. Precisamente en sistemas de PIR, es necesario además el uso de una alta temperatura de doble cinta en el procesamiento para conseguir una adherencia y endurecimiento suficientes.

20 También es conocido el uso de poliésteres en espumas duras de poliuretano reforzadas con fibra de vidrio de alta densidad, y se describe por ejemplo en el documento WO2010066635. A este respecto, se añade la mezcla de reacción de poliuretano líquida sobre varias capas de esteras de fibra de vidrio. La mezcla de reacción debe infiltrarse en primer lugar completamente en las capas de fibra de vidrio antes de iniciar la espumación. Este tiempo de paso es crítico para una distribución homogénea de las fibras de vidrio en la espuma, así como para alcanzar la máxima velocidad de producción de espuma.

25 Era por tanto un objetivo de la presente invención preparar poliestereteroles para espumas duras de PIR y PUR ignífugas basadas en éster preferiblemente exentas de Br que presenten una baja fragilidad y sean procesables sin promotores de adhesión y a temperaturas de doble cinta comunes y consigan sin embargo una suficiente adherencia. Además, las espumas duras deben presentar un mejor endurecimiento y por tanto una mayor precisión dimensional al dejar la instalación de doble cinta.

30 Era otro objetivo además preparar poliestereteroles para espumas duras de PUR reforzadas con fibra de vidrio que conducen a una mezcla de reacción de poliuretano líquida que se infiltra claramente más rápido en las capas de fibra de vidrio, y por tanto posibilita una producción más rápida de las espumas duras reforzadas a una calidad de espuma constante, particularmente referida a la distribución homogénea de las fibras de vidrio en la espuma.

35 El objetivo podía lograrse ahora alcoxilando poliesteroles a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos determinados (o sus derivados) con óxido de propileno (OP) o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno (OE) con catálisis básica.

De modo sorprendente, ha podido establecerse que el uso de ésteres propoxilados no solo conduce a reducir la reactividad del sistema, sino que también mejora claramente el endurecimiento y adherencia a las capas de acabado y los sistemas son procesables a temperaturas de doble cinta comunes de menos de 60 °C.

40 El objetivo de la presente invención es por tanto un procedimiento para la preparación de un poliestereterol, en el que se hace reaccionar en primer lugar un compuesto seleccionado del grupo que comprende ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus anhídridos y mezclas de los mismos, con al menos un compuesto del grupo de los alcoholes polihidroxílicos, con formación de un poliesterol A con un índice de acidez menor de 5 mg de KOH/g, y se lleva a reacción entonces el poliesterol A obtenido usando un catalizador básico con óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, y en el que el catalizador básico es un compuesto de amina.

45 Se describen además también un poliestereterol que puede prepararse según el procedimiento según la invención, así como el uso de un poliestereterol que puede prepararse según el procedimiento según la invención para la preparación de un poliuretano.

50 Se describe también una espuma dura de poliuretano que es obtenible mediante mezclado de compuestos con grupos reactivos frente a isocianato con isocianatos y otros componentes (propelentes, ignífugantes, catalizadores y otros aditivos), en la que los compuestos con grupos reactivos frente a isocianato incluyen al menos un 5 % en peso de un poliestereterol que puede prepararse según el procedimiento según la invención, referido al peso total de los compuestos con grupos reactivos frente a isocianato.

En el marco de la presente invención, el término “poliesterol” es equivalente a la expresión “poliesterolcohol”, y designa un poliéster con al menos 1,5 grupos alcohol libres de media y un índice de acidez menor de 5, preferiblemente menor de 2, con especial preferencia menor de 1 mg de KOH/g de poliesterol.

5 La propoxilación del producto intermedio de poliestereterol se lleva a cabo según la invención usando catalizadores básicos, en los que se trata de catalizadores amínicos. Se prefieren especialmente catalizadores seleccionados del grupo que contiene DMEA (dimetiletanolamina), imidazol y derivados de imidazol, particularmente imidazol y derivados de imidazol, en los que pueden usarse también mezclas de los catalizadores anteriormente citados para la preparación de los ésteres propoxilados. Se usa con muy especial preferencia imidazol.

10 En el procedimiento según la invención, se forma en primer lugar la estructura de éster; a continuación se propoxila este éster, en el que la relación molar de OP a función OH del éster es menor de 100, preferiblemente menor de 20, menor de 5, menor de 2 y especialmente menor de 1,5.

El éster iniciador se fabrica mediante la condensación de ácidos carboxílicos polihidroxílicos y alcoholes polihidroxílicos.

15 Los ácidos carboxílicos polihidroxílicos usados para el éster iniciador se seleccionan del grupo de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus anhídridos y mezclas de los mismos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos aromáticos seleccionados del grupo que comprende PSA (anhídrido del ácido ftálico), DMT (tereftalato de dimetilo), PET (tereftalato de polietileno) y TPA (ácido tereftálico), así como mezclas de los mismos, especialmente ácidos basados en TPA (DMT, PET, TPA), lo más preferiblemente TPA.

20 Los alcoholes polihidroxílicos usados para el éster iniciador son la mayoría de veces dialcoholes de 2 a 12 átomos de carbono como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol (DEG), propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol y sus isómeros, 1,5-pentanodiol y sus isómeros, preferiblemente dietilenglicol.

Para la preparación del éster iniciador, pueden usarse adicionalmente también otras sustancias de partida, entre otros ácidos grasos y compuestos que contienen ácidos grasos. Pueden usarse, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos como, por ejemplo, ácido oleico y aceites como por ejemplo aceite de soja o aceite de ricino.

25 Pueden usarse también alcoholes con más de dos grupos OH como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita y sus alcoxilatos, preferiblemente etoxilatos. Se prefieren especialmente sin embargo componentes polihidroxílicos no modificados como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritrita, en especial glicerina. Las sustancias de partida no dihidroxílicas pueden suponer un contenido de hasta un 60 % en peso, referido a la masa total del éster iniciador.

30 El éster iniciador posee una funcionalidad OH media de 1,5 a 5, preferiblemente de 1,75 a 3, un índice de OH en el intervalo de 50 a 400, preferiblemente de 100 a 300 mg de KOH/g de éster iniciador, así como un índice de acidez menor de 5, preferiblemente menor de 2, con especial preferencia menor de 1 mg de KOH/g.

35 En una forma de realización del procedimiento según la invención, se lleva a cabo la reacción del poliesterol A con óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno a una temperatura en el intervalo de 90 a 160 °C, preferiblemente de 90 a 130 °C.

Para la alcoxilación del poliesterol A, se usa según la invención óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno con óxido de etileno.

En una forma de realización del procedimiento según la invención, se usa óxido de propileno en mezcla con óxido de etileno; en una forma de realización preferida, se usa solo óxido de propileno.

40 El procedimiento según la invención se lleva a cabo en general a una presión entre 10 y 800 kPa. A la dosificación de óxidos de alquileo se suma habitualmente una fase de reacción posterior para una reacción lo más completa posible de los óxidos de alquileo. El poliestereteralcohol bruto así obtenido se libera por destilación, preferiblemente a vacío, del óxido de alquileo no reaccionado y los compuestos fácilmente volátiles.

45 La adición de óxidos de alquileo al poliesterol A para la preparación del poliestereterol deseado puede transcurrir en un procedimiento en semilotes o también totalmente continuo o semicontinuo. Preferiblemente, se trabaja en un procedimiento en semilotes.

En otra forma de realización, se dispone adicionalmente en la mezcla iniciadora una determinada proporción de producto o preproducto en el reactor (modo Heel).

50 Después de terminada la adición de los óxidos de alquileo, se procesan los polioles en general según procedimientos habituales, separando los óxidos de alquileo no reaccionados, así como los componentes fácilmente volátiles, habitualmente mediante destilación, arrastre con vapor de agua o gas y/u otros procedimientos de desodorización. En caso necesario, puede realizarse también una filtración.

Los productos del procedimiento según la invención, es decir, los polieteresterpolioles que pueden prepararse según la invención, presentan en general un índice de OH en el intervalo de 100 a 350, preferiblemente de 170 a 250 mg de KOH/g.

5 Los polieteresterpolioles que pueden prepararse según la invención pueden usarse, entre otros, para la preparación de poliuretanos, particularmente para la preparación de espumas duras de poliuretano como, por ejemplo, placas de aislamiento producidas de forma continua o discontinua, elementos de tipo sándwich con capas de acabado metálicas, espumas de bloque con espumación libre y aislamientos de tubos, entre otros.

10 La preparación de poliuretanos, y este término debe comprender a continuación poliuretanos y poliuretanos modificados con poliisocianurato, se realiza a este respecto mediante la reacción de los polieteresterpolioles que pueden prepararse según la invención con poliisocianatos. La reacción se realiza habitualmente en presencia de propelentes, catalizadores y coadyuvantes y/o aditivos habituales. Se citan detalladamente como ingredientes de empleo usados los siguientes.

15 Se emplean como poliisocianatos todos los isocianatos con dos o más grupos isocianato en la molécula. A este respecto, pueden usarse isocianatos alifáticos como diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isoforona (IPDI) o preferiblemente isocianatos aromáticos como diisocianato de toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI) o mezclas de diisocianato de difenilmetano y polimetilenoipolifenilenoisocianatos (MDI bruto). También es posible usar isocianatos que se han modificado mediante la integración de grupos uretano, uretdiona, isocianurato, alofanato, uretonimina y otros, los denominados isocianatos modificados.

20 Preferiblemente, se usan como poliisocianatos a) TDI o MDI, sus homólogos superiores y/o sus productos de reacción con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato.

Para la preparación de espumas blandas de bloque, se usa particularmente TDI, mientras que en la preparación preferida de espumas blandas de moldeo así como espumas duras, se usan preferiblemente MDI y sus homólogos superiores.

25 Se usan como propelentes la mayoría de veces agua y ácidos carboxílicos como el ácido fórmico que, en la reacción con isocianatos, forman compuestos en forma de gas (denominados propelentes químicos), así como compuestos en forma de gas inertes frente a las sustancias de partida de poliuretanos a la temperatura de reacción de la reacción de uretano y/o los denominados propelentes de acción física, así como mezclas de los mismos. Se usan como propelentes de acción física en su mayoría hidrocarburos de 2 a 6 átomos de carbono, hidrocarburos halogenados de 2 a 6 átomos de carbono, cetonas, acetales, éteres, gases inertes como dióxido de carbono o gases nobles.

30 Como catalizadores, se usan en el procedimiento según la invención para la preparación de poliuretanos preferiblemente compuestos de amina y/o compuestos metálicos, particularmente sales de metales pesados y/o compuestos organometálicos. Particularmente, se usan como catalizadores aminas terciarias y/o compuestos organometálicos y/o sales carboxilato conocidos, en su mayoría de metales alcalinos o iones de amonio. Se tienen en cuenta como compuestos organometálicos, por ejemplo, compuestos de estaño como, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexanoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), y sales de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño. Se citan como ejemplos de aminas orgánicas habituales con este fin: trietilendiamina, bis-(*N,N*-dimetilaminoetil)éter, *N,N*-dimetiletanolamina, dimetil-2-hidroxi(propil)-1,3-propilendiamina, *N,N*-dimetilhexadecilamina, pentametildipropilentriamina, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano, tributilamina, dimetilbencilamina, *N,N,N',N'*-tetrametiletildiamina, *N,N,N',N'*-tetrametilbutanodiamina, *N,N,N',N'*-tetrametilhexano-1,6-diamina y dimetilciclohexilamina. Los catalizadores descritos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas.

45 Pueden añadirse en el procedimiento según la invención para la preparación de poliuretanos también otros coadyuvantes y/o aditivos como, por ejemplo, separadores, ignífugos, colorantes, cargas y/o agentes reforzantes. También pueden llevarse a reacción con isocianatos los poliésteres en mezclas con otros poliésteres o poliésteres.

50 La parte polioliol, compuesta por poliéster propoxilado, eventualmente poliéter, eventualmente éster no propoxilado, estabilizador, eventualmente uno o varios ignífugos, así como eventualmente otros aditivos, incluye al menos un 5 % en peso del éster propoxilado que puede prepararse según la invención (preferiblemente, más de un 10 % en peso), y en caso de no usar un éster no propoxilado en el sistema, preferiblemente más de un 10 %, con especial preferencia más de un 20 % y especialmente más de un 30 %, referido a la parte polioliol total.

55 En la preparación de un poliuretano (PUR), se espuma el sistema generalmente con un índice de isocianato > 100, en especial > 110 y preferiblemente > 120, en casos especiales preferiblemente > 160. En la preparación de un poliuretano que contiene poliisocianurato (PIR), se espuma el sistema generalmente con un índice de isocianato > 180, en especial > 250 y preferiblemente > 300.

Los sistemas pueden ejecutarse de forma continua, discontinua o en procedimiento de pulverización. Preferiblemente, se usan los sistemas de forma discontinua o continua, con especial preferencia de forma continua.

Ejemplos

5 Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración de la presente invención; no pueden interpretarse en modo alguno como limitantes del alcance de la invención.

Ejemplo de síntesis A

10 Se dispusieron 470,8 kg de un poliesterol con un índice de hidroxilo de 244,4 mg de KOH/g, determinado según la norma DIN 53240, un índice de acidez de 0,28 mg de KOH/g, determinado según la norma DIN EN 14104, y una funcionalidad de 2,3 en un autoclave de acero de 600 l junto con 165 g de imidazol, se calentó a 120 °C y se secó durante 30 minutos a 1,5 kPa. A continuación, se dosificaron 129 kg de óxido de propileno durante 120 minutos a la mezcla de reacción. Después de terminada la dosificación, siguió una reacción posterior de 5 horas. Se liberó finalmente el producto de componentes fácilmente volátiles por destilación a vacío. Se obtuvieron 590 kg del polieteréster.

Índice de hidroxilo (según la norma DIN 53240): 204 mg de KOH/g
 15 Índice de acidez (según la norma DIN EN 14104): 0,17 mg de KOH/g
 Equivalente de agua (según la norma DIN 51777): 0,006 %
 Viscosidad a 25 °C (según la norma DIN 53018): 6479 mPas

Ejemplo de síntesis B

20 Se dispusieron 452 kg de un poliesterol con un índice de hidroxilo de 244,4 mg de KOH/g, determinado según la norma DIN 53240, un índice de acidez de 0,28 mg de KOH/g, determinado según la norma DIN EN 14104, y una funcionalidad de 2,3 en un autoclave de acero de 600 l junto con 600 g de imidazol, se calentó a 120 °C y se secó durante 30 minutos a 1,5 kPa. A continuación, se dosificaron 148 kg de óxido de propileno durante 90 minutos a la mezcla de reacción. Después de terminada la dosificación, siguió una reacción posterior de 8 horas. Se liberó finalmente el producto de componentes fácilmente volátiles mediante destilación a vacío. Se obtuvieron 590 kg del polieteréster.

25 Índice de hidroxilo (según la norma DIN 53240): 195 mg de KOH/g
 Índice de acidez (según la norma DIN EN 14104): 0,15 mg de KOH/g
 Equivalente de agua (según la norma DIN 51777): 0,006 %
 Viscosidad a 25 °C (según la norma DIN 53018): 5034 mPas

Ejemplo de síntesis C

30 Se dispusieron 1511 kg de un poliesterol basado en anhídrido del ácido ftálico y dietilenglicol con un índice de OH de 315 mg de KOH/g y una viscosidad de 3000 mPa.s a 25 °C (Lupraphen® H978) en un autoclave de acero de 5 l junto con 2,5 g de imidazol, se calentó a 110 °C y se secó durante 30 minutos a 1,5 kPa. A continuación, se dosificaron 989 g de óxido de propileno durante 180 minutos a la mezcla de reacción. Después de terminada la dosificación, siguió una reacción posterior de 14 horas. Se liberó el producto finalmente de componentes fácilmente volátiles mediante destilación a vacío. Se obtuvieron 2400 g del polieteréster.

35 Índice de hidroxilo (según la norma DIN 53240): 217,5 mg de KOH/g
 Viscosidad (a 25 °C según la norma DIN 53018): 1202 mPas.

Ejemplo de síntesis D

40 Se dispusieron 1748 g de un poliesterol basado en anhídrido del ácido ftálico, ácido oleico, trimetilolpropano y dietilenglicol con un índice de OH de 240 mg de KOH/g y una viscosidad de 8500 mPa.s a 25 °C (Lupraphen® VP9330) en un autoclave de acero de 5 l junto con 2,5 g de imidazol, se calentó a 110 °C y se secó durante 30 minutos a 1,5 kPa. A continuación, se dosificaron 789 g de óxido de propileno durante 60 minutos a la mezcla de reacción. Después de terminada la dosificación, siguió una reacción de 20 horas. El producto se liberó finalmente de componentes fácilmente volátiles mediante destilación a vacío. Se obtuvieron 2300 g del polieteréster.

45 Índice de hidroxilo (según la norma DIN 53240): 168 mg de KOH/g
 Viscosidad (a 25 °C según la norma DIN 53018): 2171 mPas.

Contraejemplo A

Se dispusieron 156,9 g de un poliésterol con un índice de OH de 230 mg de KOH/g y un índice de acidez de 7,3 mg de KOH/g en un autoclave de acero de 300 ml junto con 0,07 g de imidazol, se calentó a 130 °C y se secó durante 60 minutos a 1,5 kPa. A continuación, se dosificaron 83,1 g de óxido de propileno a la mezcla de reacción. Después de iniciar la dosificación de óxido de propileno, se elevó la presión constantemente hasta alcanzar un máximo de presión después de 2 horas de 700 kPa. Durante todo el desarrollo del ensayo, no se observó ninguna reacción exotérmica. La presión en la fase de reacción cayó a lo largo de 2 horas únicamente hasta 550 kPa. La determinación del índice de OH del producto de reacción confirmó la observación de que no había tenido lugar una reacción completa del óxido de propileno. Se determinó un índice de hidroxilo de 194 mg de KOH/g, que se desviaba en 44 unidades del índice de hidroxilo teórico esperado.

Este ejemplo ilustra que la alcoxilación de un poliéster con un índice de acidez > 5 mg de KOH/g no conduce a un producto deseado y que la reacción se desarrolla incompletamente a causa de la desactivación del catalizador de alcoxilación.

Ejemplo comparativo A

Se dispusieron 1846 g de un poliésterol basado en anhídrido del ácido ftálico y dietilenglicol con un índice de OH de 315 mg de KOH/g y una viscosidad de 3000 mPa.s a 25 °C (Lupraphen® H978) en un autoclave de acero de 5 l junto con 2,8 g de imidazol, se calentó a 130 °C y se secó durante 30 minutos a 1,5 kPa. A continuación, se dosificaron 904 g de óxido de etileno durante 180 minutos a la mezcla de reacción. Después de terminada la dosificación, siguió una reacción posterior de 4 horas. El producto se liberó finalmente de componentes fácilmente volátiles mediante destilación a vacío. Se obtuvieron 2700 g del polieteréster.

Índice de hidroxilo (según la norma DIN 53240): 235,6 mg de KOH/g

Viscosidad (a 25°C según la norma DIN 53018): 969,1 mPas

Ejemplo comparativo B

Se dispusieron 2402 g de un poliésterol basado en anhídrido del ácido ftálico, ácido oleico, trimetilolpropano y dietilenglicol con un índice de OH de 240 mg de KOH/g y una viscosidad de 8500 mPa.s a 25 °C (Lupraphen® VP9330) en un autoclave de acero de 5 l junto con 3,7 g de imidazol, se calentó a 130 °C y se secó durante 30 minutos a 1,5 kPa. A continuación, se dosificaron 789 g de óxido de etileno durante 300 minutos a la mezcla de reacción. Después de terminada la dosificación, siguió una reacción posterior de 10 horas. El producto se liberó finalmente de componentes fácilmente volátiles mediante destilación a vacío. Se obtuvieron 3000 g del polieteréster.

Índice de hidroxilo (según la norma DIN 53240): 186 mg de KOH/g

Viscosidad (a 25 °C según la norma DIN 53018): 995 mPas

Ejemplo comparativo C

Se hacen reaccionar 4431 g de ácido tereftálico, 2002 g de ácido oleico, 3397 g de dietilenglicol y 1228 g según las instrucciones de trabajo generales para la preparación de un poliésterol. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,3 y un índice de hidroxilo de 244,4 mg de KOH/g (determinado según la norma DIN 53240) y un índice de acidez de 0,5 mg de KOH/g (determinado según la norma DIN EN ISO 2114), que se usó como ejemplo comparativo en los análisis de aplicación técnica citados a continuación.

Ejemplos de empleo de los polieteresterpolioles según la invención:

Endurecimiento

Se calculó el endurecimiento con el ensayo de perno. Para ello, se presionó la espuma de burbujas generada en distintos puntos temporales, después del mezclado de los componentes en un vaso de precipitados de poliestireno, con un perno de acero con un casquete esférico de 10 mm de radio en una máquina de ensayo de tracción/presión a 10 mm de profundidad. La fuerza máxima necesaria para ello en N es una medida del endurecimiento de la espuma.

Pirorresistencia

Se midió la altura de llama según la norma EN ISO 11925-2.

Adherencia:

Se fabricaron cuerpos de muestra con el procedimiento de doble cinta. Para ello, se ajustó en la doble cinta una distancia entre la cinta inferior y superior de 180 mm y se fabricaron cuerpos de muestra con capa de acabado metálica. A continuación, se realizó la determinación de la resistencia a la tracción según la norma DIN 53292/DIN EN ISO 527-1. Si se retira en este caso la chapa del cuerpo de muestra, el valor de medida corresponde a la

adherencia, se realiza un colapso en la espuma y la adherencia es mayor que el valor medido, que corresponde a la resistencia a la tracción de la espuma.

Determinación del grosor del elemento

5 Para la determinación del grosor del elemento después de la espumación, se ajusta la doble cinta a una distancia de 170 mm, se fabrican elementos de tipo sándwich con lámina de aluminio de 50 µm de grosor como material de capa de acabado en el procedimiento de doble cinta y 5 minutos después de la preparación se determina el grosor del elemento en el centro del elemento.

Preparación de espumas duras de poliuretano (variante 1):

Preparación de espumas duras de poliuretano

10 Se espuman el isocianato, así como los componentes reactivos con isocianato junto con los propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos, a una relación de mezcla constante de polioliol a isocianato de 100:190.

Componente polioliol:

47,5 partes en peso de poliesterol según los ejemplos o ejemplos comparativos

15 15 partes en peso de polieterol, con un índice de OH ~ 490 mg de KOH/g fabricado mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla de sacarosa/glicerina como molécula iniciadora

10 partes en peso de polieterol, compuesto por éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g

25 partes en peso del ignifugante fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)

2,5 partes en peso del estabilizador Niox Silicone L 6635 (estabilizador que contiene silicona)

20 6,5 partes en peso de pentano S 80:20

aprox. 2,3 partes en peso de agua

1,5 partes en peso de solución de acetato de potasio (47 % en peso de etilenglicol)

aprox. 1,1 partes en peso de dimetilciclohexilamina

Componente isocianato:

25 190 partes en peso de Lupranat® M50

30 Se realiza la espumación en primer lugar en laboratorio. Se ajustó la densidad bruta a este respecto a un contenido constante de pentano de 6,5 partes en peso mediante la variación del contenido de agua a 38 ± 1 g/l. Se ajustó el tiempo de curado además a 50 ± 1 s mediante la variación de la proporción de dimetilciclohexilamina. Se resumen los resultados en la Tabla 1, en la que se da para ilustración el valor de endurecimiento 5 minutos después del mezclado de los componentes:

Tabla 1: Resultados del endurecimiento

Poliesterpolioliol	Ejemplo comparativo C	Ejemplo A según la invención
Ensayo de perno después de 5 min [N]	79	86

La Tabla 1 muestra que las espumas duras de poliuretano fabricadas según el procedimiento según la invención se endurecen más rápido.

35 Se fabricaron a continuación elementos de tipo sándwich de 50 mm de grosor según el procedimiento de doble cinta a una temperatura de doble cinta de 48 ± 3 °C. Se ajustó la densidad bruta a este respecto a un contenido constante de pentano de 6,5 partes en peso mediante la variación del contenido de agua a 37 ± 1 g/l. Se ajustó el tiempo de curado además a 25 ± 1 s mediante la variación de la proporción de dimetilciclohexilamina.

Se resumen los resultados en la Tabla 2

40 Tabla 2. Resultados de los ensayos para la preparación de elementos de tipo sándwich de 50 mm de grosor según el procedimiento de doble cinta

ES 2 525 943 T3

Poliesterpoliol	Ejemplo comparativo C	Ejemplo A según la invención
Alteraciones del suelo (%)/evaluación óptica	2,8/alteraciones leves	0,8/perfecto

La Tabla 2 muestra que las espumas duras de poliuretano fabricadas según el procedimiento según la invención son de grado cualitativamente superior.

5 Además, se fabricaron con los sistemas que contienen el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo 2 según la invención elementos de tipo sándwich de 170 mm de grosor según el procedimiento de doble cinta a una temperatura de doble cinta de 48 ± 3 °C. Se ajustó la densidad bruta a este respecto a un contenido constante de pentano de 6,5 partes en peso mediante la variación del contenido de agua a 37 ± 1 g/l. El tiempo de curado se ajustó además a 40 ± 1 s mediante la variación de la proporción de dimetilciclohexilamina.

Se resumen los resultados en la Tabla 3:

10 Tabla 3: Resultados de los ensayos para la preparación de elementos de tipo sándwich de 170 mm de grosor según el procedimiento de doble cinta

Poliesterpoliol	Ejemplo comparativo C	Ejemplo A según la invención
Resistencia a la tracción según la norma DIN 53292 / DIN EN ISO 527-1 [N]	0,05	0,11
Grosor del elemento después de la espumación	187 mm	179 mm

La Tabla 3 muestra que, mediante el uso del poliesterol fabricado según la invención, mejora claramente la precisión dimensional del sistema de poliuretano.

Ejemplo

15 Preparación de espumas duras de poliuretano (variante 2):

Se fabricaron además placas de ensayo según el procedimiento de doble cinta según la siguiente preparación de espuma dura de poliuretano (variante 2).

Se espumaron los isocianatos, así como los componentes reactivos con isocianato, junto con propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos a una relación de mezclado constante de polioli a isocianato de 100:170.

20 **Componente polioli:**

58 partes en peso de poliesterol según los ejemplos o ejemplos comparativos

10 partes en peso de polieterol, compuesto por el éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxilo de 2 y un índice de OH de 200 mg de KOH/g

30 partes en peso del ignifugante fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)

25 2 partes en peso del estabilizador Tegostab B 8443 (estabilizador que contiene silicona)

10 partes en peso de n-pentano

1,6 partes en peso de solución de ácido fórmico (al 85 %)

2,0 partes en peso de solución de formiato de potasio (36 % en peso de etilenglicol)

0,6 partes en peso de solución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso de dipropilenglicol)

30 **Componente isocianato:**

170 partes en peso de Lupranat® M50

35 Se fabricaron con los sistemas elementos de tipo sándwich de 170 mm de grosor según el procedimiento de doble cinta a una temperatura de doble cinta de 57 ± 3 °C. Se ajustó a este respecto la densidad bruta a un contenido constante de ácido fórmico mediante variación del contenido de pentano a 38 ± 1 g/l. Se ajustó el tiempo de curado además a 40 ± 1 s mediante la variación de la proporción de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol).

Se resumen los resultados en la Tabla 4:

Tabla 4: Resultados de los ensayos para la preparación de elementos de tipo sándwich de 170 mm de grosor según el procedimiento de doble cinta

Poliesterpoliol	Ejemplo comparativo C	Ejemplo A según la invención
Grosor del elemento después de espumación	187 mm	179 mm

5 La Tabla 4 muestra que mediante el uso del poliesterol fabricado según la invención, mejora claramente la precisión dimensional del sistema de poliuretano.

Preparación de espumas duras de poliuretano (variante 3):

Componente poliol:

36 partes en peso de poliesterol según los ejemplos o ejemplos comparativos

30 partes en peso de polieterol basado en sacarosa/glicerina con un índice de OH de 490 mg KOH/g

10 15 partes en peso de mezcla de glicoles DPG y MPG (1:1)

14 partes en peso de polipropilenglicol con un índice de OH de 104 mg de KOH/g

3 partes en peso de glicerina

2 partes en peso del estabilizador que contiene silicona Tegostab B 8462

1,5 partes en peso de agua

15 0,01 partes en peso de dimetilciclohexilamina

Componente isocianato:

165 partes en peso de diisocianato de metilendifenilo polimérico, contenido de NCO ~ 31,5 % en peso, viscosidad ~ 200 mPa.s (25 °C).

Preparación:

20 Se mezclaron el isocianato, así como los componentes reactivos frente a isocianato, junto con los propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos a un índice de NCO de 125, se vertió la mezcla de reacción en una caja de un área de 225 mm x 225 mm y se espumó allí. Se mantuvieron constantes una densidad de espuma de 100 g/l y un tiempo de curado de 360 s mediante la adaptación de la cantidad de agua y amina. Para la preparación de la espuma dura endurecida, se añadió la mezcla de reacción a la misma caja, que contenía entonces 7 capas de esteras de fibra de vidrio de tipo Unifilo U809-450 de la compañía OCV.

25

Determinación del tiempo de paso:

Se marcó la estera de fibra de vidrio superior en 5 puntos. Empezó el tiempo de paso tan pronto como se vertió la mezcla de reacción sobre las 7 capas de esteras de fibra de vidrio, y terminó tan pronto como al menos 4 de los 5 puntos marcados volvieron a ser visibles.

30 Determinación de la compatibilidad entre fibras de vidrio y PUR:

Después del endurecimiento del cubo de espuma, se seccionó este perpendicularmente a las esteras de fibra de vidrio y se determinaron las distancias de las esteras de fibra de vidrio cercanas entre sí. Para ello, se calcularon la distancia media de estersa así como la correspondiente desviación estándar.

Tabla 5:

	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 4 de la invención
Poliesterol	Éster iniciador*	Éster iniciador:ejemplo comparativo A= 1:1	Éster iniciador:ejemplo comparativo C= 1:1
Viscosidad del componente A (mPa.s a 25 °C)	1400	1230	1250
Tiempo de paso, s	99	96	85

ES 2 525 943 T3

Calidad de espuma	Buena	Buena	Buena
Desviación estándar de la distancia de esteras (cm)	0,41	0,31	0,32
Resistencia a la compresión/ módulo E de compresión (N/mm ²)	0,93/24	n.b.	0,90/24
Resistencia a la tracción / módulo E de tracción (N/mm ²)	1,0/34	n.b.	1,0/33
*: Éster iniciador: Poliesterol basado en anhídrido del ácido ftálico y DEG, índice de OH de 315 mg de KOH/g, viscosidad 3000 mPa.s (25 °C)			

- 5 La Tabla 5 muestra que, en la alcoxilación, los componentes A se vuelven más fluidos y la distribución de esteras en la espuma se vuelve más homogénea. Solo la propoxilación conduce a tiempos de paso acelerados. Las propiedades mecánicas no se ven perjudicadas a este respecto. Con ésteres propoxilados, puede acelerarse claramente por tanto la producción con una calidad de producto ligeramente mejor.

Preparación de una espuma dura de poliuretano (variante 4):

Componente polioli:

23 partes en peso de poliesterol 1 basado en ácido tereftálico, ácido oleico, TMP y DEG, índice de OH de 245 mg de KOH/g

- 10 23,5 partes en peso de poliesterol 2 según los ejemplos y ejemplos comparativos

25 partes en peso de polieterol basado en sorbitol con un índice de OH de 490 mg de KOH/g

6 partes en peso de polietilenglicol con un índice de OH de 200 mg de KOH/g

20 partes en peso de TCPP

2,5 partes en peso del estabilizador que contiene silicona Niaux Silicone L-6635

- 15 1,4 partes en peso de agua

7 partes en peso de n-pentano

1,5 partes en peso de solución de acetato de potasio (al 47 % en peso en etilenglicol)

0,7 partes en peso de catalizador de amina (mezcla de aminas terciarias)

Componente isocianato:

- 20 Aprox. 165 partes en peso de diisocianato de metildifenilo polimérico, contenido de NCO ~ 31,5 % en peso, viscosidad ~ 500 mPa.s (25 °C)

Preparación:

- 25 Se mezclaron el isocianato, así como los componentes reactivos con isocianato, junto con los propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos a un índice de NCO de 190, se vertió la mezcla de reacción en una caja de área 225 mm x 225 mm y se espumó allí. Se mantuvieron constantes la densidad de espuma de 45 g/l y el tiempo de curado de 45 s mediante adaptación de la cantidad de agua y amina.

Tabla 6:

	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo 5 según la invención
Poliésterol 2	Éster iniciador*	Contraejemplo B	Ejemplo de síntesis D
Viscosidad del componente A (mPa.s a 25 °C)	2500	1500	1800
Ensayo de perno después de 5 min (N)	111	116	116
Resistencia a la flexión en 3 puntos (N/mm ²)	0,36	n.c.	0,37
Flexión de rotura (mm)	5,9	n.c.	7,1
*: Éster iniciador: poliésterol basado en anhídrido del ácido ftálico, ácido oleico, TMP y DEG; índice de OH: 240 mg de KOH/g, viscosidad: 8.500 mPa.s (25 °C)			

Sin empeoramiento del endurecimiento, pero la espuma es menos frágil y se rompía solo a una flexión claramente más fuerte.

5 Preparación de espuma de poliuretano (variante 5):

Componente poliol:

22,5 partes en peso de poliésterol 1 basado en ácido tereftálico, ácido oleico, TMP y DEG, índice de OH de 245 mg de KOH/g

22,5 partes en peso de poliésterol 2 según los ejemplos y ejemplos comparativos

10 12 partes en peso de polietilenglicol con un índice de OH de 190 mg de KOH/g

40 partes en peso de una mezcla de ésteres de ácidos fosfóricos alifáticos

3 partes en peso del estabilizador que contiene silicona Tegostab B 8467

3,5 partes en peso de solución de ácido fórmico (al 85 % en peso en agua)

13 partes en peso de n-pentano

15 2 partes en peso de solución de formiato de potasio (36 % en peso en etilenglicol)

2,2 partes en peso de catalizador de amina (mezcla de aminas terciarias)

Componente isocianato:

aprox. 320 partes en peso de diisocianato de metilendifenilo polimérico, contenido de NCO ~ 31,5 % en peso, viscosidad ~ 500 mPa.s (25 °C).

20 Preparación:

Se mezclaron el isocianato, así como los componentes reactivos con isocianato junto con propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos, a un índice de NCO de 500, se vertió la mezcla de reacción en una caja de área 225 mm x 225 mm y se espumó allí. Se mantuvieron constantes una densidad de espuma de 40 g/l y un tiempo de curado de 50 s mediante adaptación de la cantidad de ácido fórmico y amina.

25

Tabla 7:

	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo 6 según la invención
Poliésterol 2	Éster iniciador*	Contraejemplo B	Ejemplo de síntesis D
Viscosidad del componente A (mPa.s a 25 °C)	700	350	450
Ensayo de perno después de 4 min (N)	90	91	86
BKZV(cm)	6,7	6,7	6,8
Resistencia a la flexión en 3 puntos (N/mm ²)	0,21	0,19	0,24
Módulo de flexión en 3 puntos (N/mm ²)	2,6	2,6	3,1
Flexión de rotura (mm)	5,0	5,5	6,2
*: Éster iniciador: poliésterol basado en anhídrido del ácido ftálico, ácido oleico, TMP y DEG; índice de OH: 240 mg de KOH/g, viscosidad: 8.500 mPa.s (25 °C)			

5 A un alto índice de NCO, la altura de llama permanece igual. También el endurecimiento permanece igualmente bueno. Solo con el poliéster propoxilado la espuma se vuelve menos frágil, como se reconoce por los datos de flexión en 3 puntos: crecen resistencia, módulo y flexión máxima.

En conjunto, los ejemplos muestran por tanto que mediante la propoxilación de poliésteres se reduce la fragilidad y puede mejorar la adherencia, sorprendentemente sin empeorar otras propiedades, particularmente la ignifugidad. Este efecto positivo aparece solo en la propoxilación. Una etoxilación análoga conduce a efectos claramente menores o parcialmente negativos en la espuma.

10 Además, los ejemplos muestran que el endurecimiento de la espuma puede mejorar, lo que conduce a elementos de mayor estabilidad dimensional.

Además, mejora la compatibilidad del poliuretano con las esteras de fibra de vidrio, en forma de un tiempo de paso acelerado de una mezcla de reacción a través de capas de esteras de fibra de vidrio.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol, en el que se hace reaccionar en primer lugar un compuesto seleccionado del grupo que comprende ácidos dicarboxílicos aromáticos, sus anhídridos y mezclas de los mismos con al menos un compuesto del grupo de los alcoholes polihidroxílicos, con formación de un poliésterol A con un índice de acidez menor de 5 mg de KOH/g, y se hace reaccionar entonces el poliéster A usando un catalizador básico con óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno, y siendo el catalizador básico un compuesto de amina.
- 2.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según la reivindicación 1, en el que solo se usa óxido de propileno.
- 10 **3.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según la reivindicación 1, en el que se usa una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno.
- 4.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según la reivindicación 1, en el que la reacción del poliésterol A con óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 90 a 160 °C.
- 15 **5.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador básico se selecciona del grupo que comprende DMEOA (dimetiletanolamina), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de los anteriormente citados.
- 6.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según la reivindicación 5, en el que el catalizador es imidazol.
- 20 **7.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar de óxido de propileno al número de funciones OH del poliésterol es menor de 100.
- 8.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que para la preparación del poliésterol A se usa al menos un compuesto seleccionado del grupo que contiene PSA (anhídrido del ácido ftálico) y TPA (ácido tereftálico).
- 25 **9.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que para la preparación del poliésterol A se usa glicerina y/o DEG (dietilenglicol) como alcohol polihidroxílico.
- 10.** Procedimiento para la preparación de un poliestereterol según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que para la preparación del poliésterol A se usa adicionalmente un ácido graso o un compuesto que contiene ácido graso.