

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 791**

51 Int. Cl.:

C08G 101/00 (2006.01)
C08G 63/668 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 63/48 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2012 E 12704423 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2678367**

54 Título: **Poliesterpolioles a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y espumas duras de poliuretano fabricadas a partir de los mismos**

30 Prioridad:

23.02.2011 EP 11155611

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GEHRINGER, LIONEL;
KAMPF, GUNNAR;
ZARBAKSH, SIRUS y
ANDERS, JOACHIM-THIERRY**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 526 791 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliesterpolioles a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos y espumas duras de poliuretano fabricadas a partir de los mismos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliesterpolioles a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, así como a su uso para la fabricación de espumas duras de poliuretano.

10 Se conoce la fabricación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de di- o poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados con compuestos de peso molecular superior con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, en particular con polieterpolioles de la polimerización de óxido de alquileo o poliesterpolioles de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación, agentes expansores y otros coadyuvantes y aditivos y se describe en numerosas publicaciones de patentes y bibliográficas.

15 A modo de ejemplo se menciona el *Kunststoffhandbuch*, volumen VII, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1ª edición 1966, editada por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, así como 2ª edición 1983 y 3ª edición 1993, editadas por Dr. G. Oertel. Mediante elección adecuada de los componentes de síntesis y sus proporciones cuantitativas pueden fabricarse espumas de poliuretano con propiedades mecánicas muy buenas.

En el contexto de la presente divulgación se usan los términos "poliesterpoliol", "poliésterol", "poliesteralcohol" y la abreviatura "PESOL" de manera equivalente. La abreviatura "PEOL" representa poliéterol, lo que es equivalente a polieteralcohol. "Poliol" designa un compuesto con al menos dos grupos OH libres.

20 En el uso de poliesterpolioles es habitual usar policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodíoles y/o alcanotríoles o éterdíoles. Sin embargo es posible también procesar residuos de poliéster y en este caso en particular residuos de poli(tereftalato de etileno) (PET) o de poli(tereftalato de butileno) (PBT). Para ello se conoce y se han descrito una serie completa de procedimientos. Es básico de algunos procedimientos la transformación del poliéster en un diéster del ácido tereftálico, por ejemplo en tereftalato de dimetilo. En los documentos DE-A 1003714 o US-A 5.051.528 se describen transesterificaciones de este tipo usando metanol y catalizadores de transesterificación.

El documento US 3.138.562, que trata de "*Cellular Polyurethane Plastics*" (plásticos de poliuretanos celulares), da a conocer un procedimiento para la preparación de poliesterpolioles en el que se usan alcoholes trifuncionales (TMP). No se menciona cómo se preparan los productos de partida, por ejemplo polieteralcoholes (glicerina propoxilada).

30 Además se sabe que los ésteres a base de ácido tereftálico están considerados como ésteres a base de ácido ftálico con respecto al comportamiento frente a incendios. Esto se expresa por ejemplo en el documento WO 2010/043624. También pueden usarse polieterpolioles para la preparación de poliuretanos, y como componente para la síntesis de poliésteroles.

Generalmente se preparan estos polieterpolioles mediante alcoxilación catalizada de un iniciador con funcionalidad OH.

35 Como catalizadores de alcoxilación se usan compuestos básicos de manera convencional, en particular KOH. También se usan en muchos casos catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) o carbenos.

40 En los catalizadores de KOH usados con frecuencia para la alcoxilación de compuestos con funcionalidad OH debe realizarse sin embargo tras la reacción aún una etapa de procesamiento, para separar el catalizador del producto. Este procesamiento se realiza normalmente mediante neutralización y filtración posterior. A este respecto permanecen sin embargo en la mayoría de los casos ciertas cantidades del producto en el catalizador que va a separarse; con ello se reduce el rendimiento del producto.

45 Sería deseable si pudiera prescindirse del procesamiento de los poliéteroles (entre otras cosas debido a pérdidas de poliol y la inversión necesaria en esta parte de la instalación). En la catálisis con KOH empleada de manera rutinaria permanecería sin embargo el catalizador básico en el poliéterol y puede impedir la esterificación catalizada con ácido posterior para la preparación de poliésteroles.

La etapa de procedimiento adicional que requiere mucho tiempo del procesamiento puede evitarse cuando en lugar de KOH se usa un catalizador amínico. Estos catalizadores de amina pueden permanecer generalmente en el producto.

50 Sin embargo, en el caso de que deba hacerse reaccionar el producto de poliéterol mediante esterificación por ejemplo con un ácido dicarboxílico posteriormente para dar un poliesterpoliol, el catalizador de amina que permanece en el poliéterol puede originar igualmente problemas, dado que éste impide la esterificación habitualmente catalizada con ácido de Lewis.

Además se sabe que los compuestos de amina reducen por regla general la estabilidad frente a la hidrólisis del poliésterol.

Por consiguiente se planteó el objetivo de facilitar un poliesterpoliol constituido entre otras cosas por un poliéterol, que pudiera prepararse con gasto a ser posible bajo (o sea entre otras cosas a ser posible con pocas etapas de procesamiento y purificación) y además pudiera usarse sin problemas en la preparación de poliuretano (PU) y proporcionara a este respecto buenos resultados en el PU.

- 5 Sorprendentemente pudo alcanzarse el objetivo mencionado ahora usando un componente polieterpoliol en el poliesterpoliol, que podía prepararse mediante reacción de un poliol, en particular polieteralcohol, con una funcionalidad mayor o igual a 2 con al menos un óxido de alquileo con catálisis con amina.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol, en el que

- 10 • se prepara un polieteralcohol (d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 mediante alcoxilación de un poliol (g) con una funcionalidad mayor o igual a 2 en presencia de una amina como catalizador,
 • así como opcionalmente se prepara un polieteralcohol (e) con una funcionalidad mayor o igual a 2 mediante alcoxilación de un poliol (h) con una funcionalidad mayor o igual a 2 en presencia de un catalizador distinto de amina y después se hace reaccionar
 15 • del 2 % al 50 % en mol del polieteralcohol (d) y
 • del 0 % al 45 % en mol del polieteralcohol (e) y
 • del 0 % al 50 % en mol de un poliol (f) con una funcionalidad mayor o igual a 2, seleccionado del grupo que contiene glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol con
 • del 10 % al 70 % en mol de una composición de ácido dicarboxílico que contiene
 20 (a1) en del 50 % al 100 % en mol, con respecto a la composición de ácido dicarboxílico (a), un ácido dicarboxílico aromático o una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos,
 (a2) en del 0 % al 50 % en mol, con respecto a la composición de ácido dicarboxílico (a), uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos y
 • del 2 % al 30 % en mol de uno o varios ácidos grasos y/ o derivados de ácidos grasos y
 25 • del 10 % al 70 % en mol de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

en el que los % en mol de los componentes (a) a (f) suman respectivamente el 100 %, y en el que se hacen reaccionar por kg de poliesterpoliol al menos 200 mmol de polioles (d) con una funcionalidad OH mayor o igual a 2 .

- 30 En una forma de realización de la presente invención comprende el componente a1) al menos un material del grupo que contiene ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), poli(tereftalato de etileno) (PET), ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico (PSA) y ácido isoftálico.

En una forma de realización de la presente invención comprende el componente a1) al menos un material del grupo que contiene ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), poli(tereftalato de etileno) (PET) y anhídrido de ácido ftálico (PSA), preferentemente ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT) y poli(tereftalato de etileno) (PET), de manera especialmente preferente ácido tereftálico.

- 35 En una forma de realización de la presente invención, el ácido dicarboxílico alifático a2) se selecciona del grupo que contiene ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono.

En una forma de realización de la presente invención, el componente a2) está contenido en del 0 % al 30 % en mol, preferentemente del 0 % al 10 % en mol, de manera especialmente preferente del 0 % en mol, en la composición de ácido dicarboxílico a).

- 40 En una forma de realización de la presente invención entra el componente b) en del 3 % al 20 % en mol, de manera especialmente preferente en del 5 % al 18 % en mol en el producto de esterificación.

En una forma de realización de la presente invención entra el componente c) en del 20 % al 60 % en mol, preferentemente en del 25 % al 55 % en mol, de manera especialmente preferente en del 30 % al 40 % en mol en el producto de esterificación.

- 45 En una forma de realización de la presente invención entra el componente d) en del 2 % al 40 % en mol, preferentemente del 2 % al 35 % en mol, de manera especialmente preferente en del 20 % al 25 % en mol en el producto de esterificación.

- 50 En una forma de realización preferente de la presente invención, el catalizador de amina de acuerdo con d) se selecciona del grupo que contiene DMEOA (dimetiletanolamina), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de los mismos, de manera especialmente preferente imidazol.

En una forma de realización de la presente invención, el catalizador distinto de amina de acuerdo con e) se selecciona del grupo que contiene KOH, catalizadores de cianuro bimetálico (DMC), carbenos.

En una forma de realización de la presente invención, el diol alifático o cicloalifático c) se selecciona del grupo que

está constituido por etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y 3-metil-1,5-pentanodiol y alcoxilatos de los mismos.

En una forma de realización preferente de la presente invención, el diol alifático c) es dietilenglicol.

- 5 En una forma de realización de la presente invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b) es un ácido graso o un derivado de ácido graso a base de materias primas renovables y se selecciona del grupo que está constituido por aceite de ricino, ácidos polihidroxi grasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de semilla de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino falso, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de primula, aceite de rosa mosqueta, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos modificados con hidroxilo que se basan en ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

- 15 En una forma de realización preferente de la presente invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b) es ácido oleico y/o aceite de soja y/o aceite de colza, de manera especialmente preferente ácido oleico.

En una forma de realización de la presente invención, el polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 se selecciona del grupo de los productos de transesterificación de glicerina, trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol y polietilenglicol (PEG) y mezclas de los mismos con un óxido de alquileno.

- 20 En una forma de realización de la presente invención, el polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 se prepara mediante reacción de un poliol e) con una funcionalidad mayor o igual a 2 con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente con óxido de etileno.

- 25 En una forma de realización de la presente invención, el polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 está compuesto del producto de reacción de glicerina con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente con óxido de etileno.

En una forma de realización de la presente invención, el polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente con óxido de etileno.

- 30 En una forma de realización de la presente invención, el polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 presenta un índice de OH en el intervalo de 1250 mg de KOH/g a 100 mg de KOH/g, preferentemente de 950 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 800 mg de KOH/g a 240 mg de KOH/g.

En una forma de realización preferente de la presente invención, el polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 está constituido por el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina con óxido de etileno, encontrándose el índice de OH del polieteralcohol d) en el intervalo de 500 mg de KOH/g a 650 mg de KOH/g.

- 35 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, el polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 está constituido por el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina con óxido de etileno, encontrándose el índice de OH del polieteralcohol d) en el intervalo de 500 mg de KOH/g a 625 mg de KOH/g, y siendo el diol alifático o cicloalifático c) dietilenglicol, y siendo el ácido graso o el derivado de ácido graso ácido oleico.

- 40 En una forma de realización de la presente invención se usa un polieteralcohol d) con una funcionalidad mayor de 2, preparado mediante alcoxilación de un poliol g) con una funcionalidad mayor o igual a 3.

- 45 Para la preparación de los poliesterpolioles de acuerdo con la invención pueden policondensarse los ácidos policarboxílicos y/o derivados de ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo alifáticos y preferentemente aromáticos, y alcoholes polihidroxiados sin catalizador o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón entre otros en la masa fundida a temperaturas de 150 °C a 280 °C, preferentemente de 180 °C a 260 °C eventualmente con presión reducida hasta obtener el índice de acidez deseado, que es ventajosamente inferior a 10, preferentemente inferior a 2. Según una forma de realización preferente se policondensa la mezcla de esterificación a las temperaturas mencionadas anteriormente hasta obtener un índice de acidez de 80 a 20, preferentemente de 40 a 20, a presión normal y a continuación a una presión inferior a 50 kPa, preferentemente de 4 kPa a 40 kPa. Como catalizadores de esterificación se tienen en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. La policondensación puede realizarse sin embargo también en fase líquida en presencia de agentes de dilución y/o agentes arrasadores, tales como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación.
- 50
- 55

Para la preparación de los poliesterpolioles se policondensan los ácidos policarboxílicos y/o derivados de ácidos policarboxílicos orgánicos y alcoholes polihidroxilados ventajosamente en la proporción molar de 1:1 a 2,1, preferentemente de 1:1,05 a 2,0.

5 Los poliesterpolioles obtenidos tienen preferentemente una funcionalidad de 1,8 a 4, en particular de 2 a 3, y un peso molecular de 300 a 3000, preferentemente de 400 a 1000 y en particular de 450 a 800.

En una forma de realización preferente de la presente invención, el poliesterpoliol de acuerdo con la invención presenta una funcionalidad promedio mayor o igual a 2, preferentemente mayor de 2,2.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas duras de PU. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de

- 10 A. al menos un di- y/o poliisocianato orgánico y/o orgánico modificado con
 B. al menos un poliesterpoliol especial de acuerdo con la invención,
 C. eventualmente al menos otro poliesterpoliol,
 D. eventualmente al menos un polióterol y/o al menos otro compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos,
 15 E. eventualmente al menos un agente de alargamiento de cadena y/o agente de reticulación,
 F. al menos un agente expansor,
 G. al menos un catalizador, así como
 H. eventualmente al menos otro coadyuvante y/o al menos un aditivo y
 I. eventualmente al menos un agente ignífugo.

20 Otros objetos de la presente invención son también espumas duras de poliuretano que puedan obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, así como el uso de los poliesterpolioles de acuerdo con la invención para la fabricación de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato.

Para la fabricación de las espumas duras de poliuretano según el procedimiento de acuerdo con la invención se usan, además de los poliesterpolioles especiales descritos anteriormente, los componentes de síntesis en sí conocidos, para los que ha de exponer en particular lo siguiente.

25 Como poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados A) se tienen en cuenta los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente los aromáticos polivalentes en sí conocidos.

En particular se mencionan a modo de ejemplo: alquilendiisocianatos con 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquileo, tales como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato-1,4, 2-metilpenta-metilendiisocianato-1,5, tetrametilendiisocianato-1,4, y preferentemente hexametilendiisocianato-1,6; diisocianatos cicloalifáticos tales como ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrolohexilmetanodiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 2,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y tolulendiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden usarse individualmente o en forma de sus mezclas.

40 Los di- y poliisocianatos preferentes son tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato (MDI) y en particular mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI polimérico o PMDI).

Con frecuencia se usan también los denominados isocianatos polifuncionales modificados, es decir productos que se obtienen mediante reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. A modo de ejemplo se mencionan di- y/o poliisocianatos que contienen grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato, y/o uretano.

45 Para la fabricación de espumas duras de poliuretano se usa de manera muy especialmente preferente MDI polimérico.

Otros poliesterpolioles adecuados C) pueden prepararse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se tienen en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse a este respecto tanto de manera individual como en mezcla entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, tales como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Preferentemente se usan mezclas de

- ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, glutárico y adípico en proporciones de cantidad de por ejemplo de 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y en particular ácido adípico. Ciertos ejemplos de alcoholes dihidroxilados y polihidroxilados, en particular dioles son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol.
- 5 Preferentemente se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, en particular mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden usarse además poliesterpolioles de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicapróico.
- 10 Pueden usarse conjuntamente también polieterpolioles D), que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, tales como por ejemplo hidróxido de sodio o potasio o alcoholatos alcalinos, tales como por ejemplo metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio, como catalizadores y con adición al menos de 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, tales como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro entre otros o tierra descolorante, como
- 15 catalizadores de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo.
- Los óxidos de alquileo adecuados son 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 pueden usarse de manera individual, sucesivamente de manera alterna o como mezclas. Los óxidos de alquileo preferentes son óxido de propileno y óxido de etileno, prefiriéndose especialmente óxido de etileno.
- 20 Como moléculas iniciadoras se tienen en consideración por ejemplo: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, diaminas alifáticas y aromáticas, eventualmente N-mono-, N,N- y N,N'-dialquilsustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- o 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano
- 25 eventualmente mono- y dialquil-sustituidas.
- Como moléculas iniciadoras se tienen además en consideración: alcanolaminas, tales como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina, dialcanolaminas, tales como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, y trialcanolaminas, tales como por ejemplo trietanolamina, y amoníaco. Preferentemente se usan alcoholes dihidroxilados o polihidroxilados, tales como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.
- 30 Los polieterpolioles, preferentemente polioxietilenvolioles, tienen una funcionalidad de preferentemente 2 a 6 y en particular de 2 a 5 y pesos moleculares de 300 a 3000, preferentemente de 300 a 2000 y en particular de 400 a 1000.
- 35 Como polieterpolioles son adecuados además polieterpolioles modificados con polímero, preferentemente polieterpolioles de injerto, en particular aquéllos a base de estireno y/o acrilonitrilo, que pueden prepararse mediante polimerización in situ de acrilonitrilo, estireno o preferentemente mezclas de estireno y acrilonitrilo, por ejemplo en la proporción en peso de 90 : 10 a 10 : 90, preferentemente de 70 : 30 a 30 : 70, convenientemente los polieterpolioles mencionados anteriormente de manera análoga a las indicaciones de las patentes alemanas 11 11 394, 12 22 669 (US 3.304.273, 3.383.351, 3.523.093), 11 52 536 (GB 10 40 452) y 11 52 537 (GB 987.618), así como dispersiones
- 40 de polieterpolioles que contienen como fase dispersa, habitualmente en una cantidad del 1 % al 50 % en peso, preferentemente del 2 % al 25 % en peso: por ejemplo poliureas, polihidrazidas, poliuretanos que contienen unidos grupos terc-amino y/o melamina y que se describen por ejemplo en los documentos EP-B 011752 (US 4.304.708), US-A.4.374.209 y DE-A.32 31 497.
- 45 Los polieterpolioles pueden usarse conjuntamente al igual que los poliesterpolioles de manera individual o en forma de mezclas. Además pueden mezclarse con los polieterpolioles de injerto o poliesterpolioles así como las poliesteramidas, poliacetales, policarbonatos y/o polieterpoliaminas que contienen grupos hidroxilo.
- Como poliacetales que contienen grupos hidroxilo se tienen en cuenta por ejemplo los compuestos que pueden prepararse a partir de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-etoxidifenildimetilmetano, hexanodiol y formaldehído. También mediante polimerización de acetales cíclicos pueden prepararse poliacetales
- 50 adecuados.
- Como policarbonatos que presentan grupos hidroxilo se tienen en consideración aquéllos del tipo en sí conocido, que pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de dioles, tales como propanodiol-1,3, butanodiol-1,4 y/o hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol con carbonatos de diarilo, por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de alquileo o fosgeno.
- 55 A las poliesteramidas pertenecen por ejemplo los condensados predominantemente lineales obtenidos a partir de ácidos carboxílicos polifuncionales, saturados y/o insaturados o sus anhídridos y aminoalcoholes polihidroxilados saturados y/o insaturados o mezclas de alcoholes polihidroxilados y aminoalcoholes y/o poliaminas.

Las polieterpoliaminas pueden prepararse a partir de los polieterpolioles mencionados anteriormente según procedimientos conocidos. A modo de ejemplo se mencionan la cianoalquilación de polioxiálquilenpolioles e hidrogenación posterior del nitrilo formado (documento US 3 267 050) o la aminación parcial o completa de polioxiálquilenpolioles con aminas o amoníaco en presencia de hidrógeno y catalizadores (documento DE 12 15 373).

Las espumas duras de poliuretano pueden prepararse usando conjuntamente agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación (E). Para la modificación de las propiedades mecánicas, por ejemplo la dureza, puede resultar ventajosa sin embargo la adición de agentes de alargamiento de cadena, agentes de reticulación o eventualmente también mezclas de los mismos. Como agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación se usan dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400, preferentemente de 60 a 300. Se tienen en consideración por ejemplo dioles alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos con 2 a 14, preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo etilenglicol, propanodiol-1,3, decanodiol-1,10, o-, m-, p-dihidroxíciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y preferentemente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y bis-(2-hidroxi-etil)-hidroquinona, trioles, tales como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxíciclohexano, glicerina y trimetilolpropano y poli(óxidos de alquilenos) que contienen grupos hidroxilo de bajo peso molecular a base de óxido de etileno y/u óxido de 1,2-propileno y los dioles y/o trioles mencionados anteriormente como moléculas iniciadoras.

Como otros compuestos (D) con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, o sea con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, se tienen en cuenta en particular aquéllos que presentan dos o más grupos reactivos, seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH₂ y grupos CH-acidas, tales como por ejemplo grupos β-dicetónicos.

Siempre que se usen para la fabricación de las espumas duras de poliuretano agentes de alargamiento de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos, se usan éstos convenientemente en una cantidad del 0 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto al peso del componente B).

A los agentes expansores F) que se usan para la fabricación de las espumas duras de poliuretano pertenecen preferentemente agua, ácido fórmico y mezclas de los mismos. Éstos reaccionan con grupos isocianato con formación de dióxido de carbono y en el caso de ácido fórmico dando dióxido de carbono y monóxido de carbono. Además pueden usarse agentes expansores físicos tales como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Son adecuados líquidos que son inertes frente a los poliisocianatos orgánicos, eventualmente modificados y presentan puntos de ebullición por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 50 °C a presión atmosférica, de modo que se evaporan bajo la influencia de la reacción de poliadición exotérmica. Son ejemplos de líquidos de este tipo que pueden usarse preferentemente alcanos, tales como heptano, hexano, n- e iso-pentano, preferentemente mezclas técnicas de n- y iso-pentanos, n- e iso-butano y propano, cicloalcanos, tales como ciclopentano y/o ciclohexano, éteres, tales como furano, dimetiléter y dietiléter, cetonas, tales como acetona y metiletilcetona, ésteres alquílicos de ácido carboxílico, tales como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo e hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. Pueden usarse también mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Son adecuados además ácidos carboxílicos orgánicos, tales como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que contienen grupos carboxilo.

Preferentemente se usan agua, ácido fórmico, clorodifluorometano, clorodifluoroetanos, diclorofluoroetanos, todos los isómeros de pentano y sus mezclas, ciclohexano y mezclas de al menos dos de estos agentes expansores, por ejemplo mezclas de agua y ciclohexano, mezclas de clorodifluorometano y 1-cloro-2,2-difluoroetano y eventualmente agua.

Los agentes expansores están disueltos o bien totalmente o parcialmente en el componente polioliol (es decir B+C+E+F+G+H+I) o se dosifican directamente antes de la formación de espuma del componente polioliol por medio de una mezcladora estática. Normalmente están disueltos agua o ácido fórmico total o parcialmente en el componente polioliol y se dosifican "en línea" el agente expansor físico (por ejemplo pentano) y eventualmente el resto del agente expansor químico.

La cantidad usada del agente expansor o de la mezcla de agentes expansores se encuentra en del 1 % al 45 % en peso, preferentemente del 1 % al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 % al 20 % en peso, respectivamente con respecto a la suma de los componentes B) a G).

Si el agua sirve como agente expansor, entonces se añade preferentemente al componente de síntesis B) en una cantidad del 0,2 % al 5 % en peso, con respecto al componente de estructura B). La adición de agua puede realizarse en combinación con el uso de los otros agentes expansores descritos.

Como catalizadores G) para la fabricación de las espumas duras de poliuretano se usan en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción los compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, en particular grupos hidroxilo del componente B) y eventualmente C) con los poliisocianatos orgánicos, eventualmente modificados A).

Convenientemente se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, tales como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N''-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietilendiamina. Son adecuadas sin embargo también sales metálicas, tales como cloruro de hierro(II), cloruro de cinc, octoato de plomo y preferentemente sales de estaño, tales como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño así como en particular mezclas de aminas terciarias y sales de organoestaño.

Como catalizadores se tienen en consideración además: amidinas, tales como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, tales como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y eventualmente grupos OH laterales. Preferentemente se usan del 0,001 % al 5 % en peso, en particular del 0,05 % al 2 % en peso de catalizador o combinación de catalizadores, con respecto al peso del componente B). Existe también la posibilidad de poder desarrollar las reacciones sin catálisis. En este caso se aprovecha la actividad catalítica de polioles iniciados con aminas.

Si se usa durante la formación de espuma un exceso de poliisocianato mayor, se tienen en consideración como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos NCO en exceso entre sí además: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo sales de iones amonio o de metal alcalino solas o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas de PIR ignífugas, que se usan preferentemente en la espuma dura técnica, por ejemplo en la construcción como placa aislante o elementos tipo sandwich. El término poliuretanos comprenderá a continuación también las clases de espuma de las espumas de PIR.

Otras indicaciones con respecto a las sustancias de partida mencionadas y otras pueden tomarse de la bibliografía técnica, por ejemplo del *Kunststoffhandbuch*, volumen VII, *Polyurethane*, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª edición 1966, 1983 y 1993.

A la mezcla de reacción para la fabricación de las espumas duras de poliuretano pueden añadirse eventualmente aún otros coadyuvantes y/o aditivos H). Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, cargas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, agentes protectores frente a la hidrólisis, sustancias de acción fungistática y bacteriostática.

Como sustancias tensioactivas se tienen en consideración por ejemplo compuestos que sirven para favorecer la homogeneización de las sustancias de partida y eventualmente son adecuados también para regular la estructura celular de los plásticos. Se mencionan por ejemplo emulsionantes, tales como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo sales alcalinas o de amonio de ácido dodecibencenodisulfónico o de ácido dinaftilmetanodisulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquitrilo y otros organopolisiloxanos, alquifenoles oxietilados, alcoholes grasos oxietilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino o de ácido ricinoleico, aceite rojo turco y aceite de cacahuete, y reguladores celulares, tales como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora de la acción emulsionante, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma son adecuados además acrilatos oligoméricos descritos anteriormente con restos de polioxialquitrilo y fluoroalcano como grupos laterales. Las sustancias tensioactivas se usan habitualmente en cantidades del 0,01 % al 10 % en peso, con respecto al 100 % en peso del componente B).

Como cargas, en particular cargas de acción reforzante, ha de entenderse las cargas orgánicas e inorgánicas habituales en sí conocidas, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para la mejora del comportamiento frente a la abrasión en pinturas, agentes de revestimiento etc. En particular se mencionan a modo de ejemplo: cargas inorgánicas, tales como minerales silicatados, por ejemplo filosilicatos, tales como antigorita, serpentina, hornablendas, anfíboles, crisotila y talco, óxidos metálicos, tales como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas tales como creta, barita y pigmentos inorgánicos, tales como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio entre otros. Preferentemente se usan caolín (arcilla de China), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio así como minerales naturales y sintéticos en forma de fibra, tales como wollastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de distinta longitud, que eventualmente pueden estar encoladas. Como cargas orgánicas se tienen en consideración por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, poliacrilonitrilo, poliuretano, poliéster a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y en particular fibras de carbono.

Las cargas inorgánicas y orgánicas pueden usarse individualmente o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción ventajosamente en cantidades del 0,5 % al 50 % en peso, preferentemente del 1 % al 40 % en peso, con respecto al peso de los componentes A) a C), pudiendo conseguir sin embargo el contenido en esteras, materiales

no tejidos y tejidos de fibras naturales y sintéticas valores de hasta el 80 % en peso.

Como agentes ignífugos I) pueden usarse generalmente los agentes ignífugos conocidos por el estado de la técnica. Son agentes ignífugos adecuados por ejemplo sustancias bromadas que no pueden incorporarse, ésteres bromados, éteres bromados (ixol), o alcoholes bromados tales como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico y PHT-4-diol así como fosfatos clorados tales como por ejemplo fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), etilendifosfato de tetraquis-(2-cloroetilo), fosfonato de dimetilmetano, éster dietílico del ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos que contienen halógeno habituales en el comercio. Como otros agentes ignífugos líquidos pueden usarse fosfatos o fosfonatos tales como , fosfonato de dietiletano (DEEP), , fosfato de trietilo (TEP), , fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), , fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros.

Aparte de los agentes ignífugos ya mencionados pueden usarse también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, óxido de aluminio hidratado, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito expandido o derivados de ácido cianúrico, tales como por ejemplo melamina, o mezclas de al menos dos agentes ignífugos, tales como por ejemplo polifosfatos de amonio y melamina así como eventualmente almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito exfoliado y/o eventualmente poliésteres aromáticos para hacer que las espumas duras de poliuretano sean resistentes a la llama.

Generalmente ha resultado conveniente usar del 5 % al 150 % en peso, preferentemente del 10 % al 100 % en peso, de los agentes ignífugos mencionados, con respecto al componente B).

Datos más detallados sobre los otros coadyuvantes y aditivos habituales mencionados anteriormente pueden tomarse de la bibliografía técnica, por ejemplo de las monografías de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" volumen XVI, Polyurethanes, parte 1 y 2, Verlag Interscience Publishers 1962 o 1964, o el Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, volumen VII, Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1ª y 2ª edición, 1966 y 1983.

Para la fabricación de las espumas duras de poliuretano se llevan a reacción los poliisocianatos orgánicos y/o orgánicos modificados A), los poliésterpolioles especiales de acuerdo con la invención B) y eventualmente poliéteroles y/u otros compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos D) y eventualmente agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación E) en cantidades tales que la proporción de equivalencia de grupos NCO de los poliisocianatos A) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes B), eventualmente C) así como D) a G) ascienda a 1 a 6:1, preferentemente a 1,1 a 5:1 y en particular a 1,2 a 3,5:1.

Las espumas duras de poliuretano se preparan ventajosamente según el procedimiento *one-shot* (de un solo ciclo), por ejemplo con ayuda de la técnica de alta presión o de baja presión en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo moldes metálicos. Es habitual también la aplicación continua de la mezcla de reacción sobre trenes de cintas transportadoras adecuados para la generación de paneles.

Los componentes de partida se mezclan a una temperatura de 15 °C a 90 °C, preferentemente de 20 °C a 60 °C y en particular de 20 °C a 35 °C y se introducen en el molde abierto o eventualmente con presión elevada en el molde cerrado o en una estación de trabajo continua se aplica sobre una cinta que recoge la masa de reacción. El mezclado puede realizarse, tal como ya se ha expuesto, mecánicamente por medio de un agitador o un tornillo sinfín agitador. La temperatura del molde asciende convenientemente a de 20 °C a 110 °C, preferentemente de 30 °C a 70 °C y en particular de 40 °C a 60 °C.

Las espumas duras de poliuretano fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una densidad de 15 g/l a 300 g/l, preferentemente de 20 g/l a 100 g/l y en particular de 25 g/l a 60 g/l.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos, sirviendo los ejemplos únicamente para la ilustración de ciertos aspectos de la invención y no debiendo considerarse en ningún caso como limitativos del alcance de la invención:

Se prepararon distintos poliésteroles:

Instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliésterpoliol

En un matraz redondo de 4 litros que estaba equipado con un agitador mecánico, un termómetro y una columna de destilación así como un tubo de introducción de nitrógeno, se añadieron el ácido dicarboxílico, el ácido graso o el derivado graso, el diol alifático o cicloalifático o sus alcoxilatos y el poliol funcional superior. Tras la adición de 300 ppm de tetrabutylato de titanio como catalizador se agita la mezcla y se calienta hasta 240 °C, separándose por destilación continuamente el agua liberada. La reacción se realiza a 40 kPa. Se obtiene un poliésterol con un índice de acidez ≤ 1 mg de KOH/g.

Instrucciones de trabajo generales para la preparación catalizada con amina del poliéterol (poliéterol de acuerdo con (d) de la reivindicación 1)

Un reactor a presión de 960 l con dispositivo agitador, calentamiento de camisa y refrigeración, dispositivos de dosificación para sustancias sólidas y líquidas incluyendo óxidos de alquileo así como dispositivos para la inertización con nitrógeno y un sistema de vacío se calentó hasta sequedad hasta 80 °C. Se añadieron 145,4 kg de glicerina y 1000 g de una disolución acuosa al 50 % de imidazol y se inertizó el reactor tres veces con nitrógeno. El agitador se puso en marcha y se calentó el reactor hasta 120 °C. A continuación se dosificaron 354,0 kg de óxido de etileno (presión inicial 250 kPa). Tras un tiempo de reacción de 1,5 h a 120 °C se distendió la presión residual y se destiló a vacío durante 30 minutos. Se obtuvieron 485,3 kg de polioli con las siguientes especificaciones:

10	Índice de hidroxilo	527 mg de KOH/g
	Viscosidad	275 mPas a 25 °C
	Contenido en agua	0,006 %

Ejemplo comparativo 1

Se usaron 572,4 g de ácido tereftálico, 316,3 g de ácido oleico, 447,9 g de dietilenglicol y 907,8 g de un polieteralcohol A procesado, a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 540 mg de KOH/g y una alcalinidad residual de < 500 mg de KOH/g, preparado con catálisis con KOH, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliesterpoliol. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,49 y un índice de hidroxilo de 241 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo 2

Se usaron 601,9 g de ácido tereftálico, 352,9 g de aceite de soja, 461,4 g de dietilenglicol y 814,3 g de un polieteralcohol A procesado, a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 540 mg de KOH/g, preparado con catálisis con KOH, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliesterpoliol. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,49 y un índice de hidroxilo de 249 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo 3

Se usaron 668,2 g de ácido tereftálico, 356,2 g de aceite de soja, 501,6 g de dietilenglicol y 719,0 g de polieteralcohol B procesado, a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg de KOH/g, preparado con catálisis con KOH, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliesterpoliol. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,49 y un índice de hidroxilo de 246 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo 4

Se usaron 214,3 g de ácido tereftálico, 54,6 g de ácido oleico, 218,9 g de dietilenglicol y 162,1 g de un polieteralcohol A no neutralizado, a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 540 mg de KOH/g, preparado con catálisis con KOH, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliesterpoliol. Se obtuvo un producto de 2 fases que tras la neutralización de KOH no dio como resultado ningún producto homogéneo.

Ejemplo de acuerdo con la invención 1

Se usaron 572,4 g de ácido tereftálico, 316,3 g de ácido oleico, 447,9 g de dietilenglicol y 907,8 g de un polieteralcohol C a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 540 mg de KOH/g, preparado según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliéterol, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliesterpoliol. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad de OH de 2,49 y un índice de hidroxilo de 252 mg de KOH/g.

Ejemplo de acuerdo con la invención 2

Se usaron 601,9 g de ácido tereftálico, 352,9 g de aceite de soja, 461,4 g de dietilenglicol y 814,3 g de un polieteralcohol C, a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 540 mg de KOH/g, preparado según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliéterol, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales para la preparación del poliesterpoliol. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,49 y un índice de hidroxilo de 248 mg de KOH/g.

Tabla 1:

	Funcionalidad OH	Índice de hidroxilo (mg de KOH/g)	Componente PEOL	Catálisis en la preparación de PEOL	Viscosidad 25 °C (mPa.s)
Ejemplo comparativo 1	2,49	241	A; glicerina y óxido de etileno	KOH neutralizado	2500
Ejemplo comparativo 2	2,49	249	A; glicerina y óxido de etileno	KOH neutralizado	2640
Ejemplo comparativo 3	2,49	246	B; trimetilolpropano y óxido de etileno	KOH neutralizado	5086
Ejemplo de acuerdo con la invención 1	2,49	252	C; glicerina y óxido de etileno	Imidazol sin procesamiento	2200
Ejemplo de acuerdo con la invención 2	2,49	248	C; glicerina y óxido de etileno	Imidazol sin procesamiento	2500

La tabla 1 muestra que los poliésteroles preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención no presentan ninguna diferencia significativa con los productos convencionales (ejemplos comparativos).

Procedimientos de medición

- 5 Se realizó una evaluación cualitativa de la calidad de superficie de las espumas duras de PUR, eliminándose la capa de cubierta de una muestra de espuma de 1 m * 2 m de tamaño y evaluándose ópticamente las superficies.

Determinación de la procesabilidad:

- 10 La procesabilidad se determinó observando la formación de espuma durante el procesamiento. Si a este respecto se forman burbujas de agente expansor grandes, que se colocan en la superficie de espuma y por consiguiente pueden agrietar ésta, se designó esto como "unidad de purga" y el sistema no pudo procesarse sin interferencias. Si no pudo observarse este cuadro de interferencias, el procesamiento estaba libre de interferencias.

Espesor

Para la determinación del espesor del elemento tras la formación de espuma se fabricó un elemento tipo sándwich con lámina de aluminio de 0,05 mm de espesor como material de capa de cubierta en el procedimiento de cinta doble y se determinó 5 minutos tras la preparación el espesor del elemento en el centro del elemento.

- 15 Fabricación de espumas duras de poliuretano (variante 1):

Los isocianatos así como los componentes reactivos con isocianato se espumaron junto con los agentes expansores, catalizadores y todos los otros aditivos con una proporción de mezcla constante de polioli con respecto a isocianato de 100:190.

Componente polioli:

47,5 partes en peso	poliésterol de acuerdo con los ejemplos o ejemplos comparativos
15 partes en peso	poliéterol, con un índice de OH de $\approx$ 490 mg de KOH/g preparado mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla de sacarosa/glicerina como molécula iniciadora
10 partes en peso	poliéterol, que está compuesto del 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	agente ignífugo triscloroisopropilfosfato (TCPP)
2,5 partes en peso	estabilizador Niox Silicone L 6635 (estabilizador que contiene silicona)
6,5 partes en peso	pentano S 80:20
aprox. 2,3 partes en peso	agua
1,5 partes en peso	disolución de acetato de potasio (47 % en peso en etilenglicol)
aprox. 1,1 partes en peso	dimetilciclohexilamina

- 20 Componente isocianato:

190 partes en peso de Lupranat® M50 (metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI), con una viscosidad de aproximadamente 500 mPa*s a 25 °C)

- 25 Se fabricaron elementos tipo sándwich de 50 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble. La densidad aparente se ajustó a este respecto con contenido en pentano constante de 6,5 partes mediante variación del contenido en agua hasta 38 +/- 1 g/l. El tiempo de fraguado se ajustó además hasta 25 +/- 1 s mediante variación de la proporción de la dimetilciclohexilamina.

Los resultados están resumidos en la tabla 2 y tabla 3.

Tabla 2: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 50 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpolioli:	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 1
Evaluación óptica	buena	buena
Procesamiento	sin interferencias	sin interferencias

Tabla 3: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 50 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpoliol:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Evaluación óptica	buena	buena
Procesamiento	sin interferencias	sin interferencias

5 Las tablas 2 y 3 muestran que las espumas duras de poliuretano fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención conservan las buenas propiedades de procesamiento.

Además se fabricaron con los sistemas elementos tipo sándwich de 170 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble. La densidad aparente se ajustó a este respecto con contenido en pentano constante de 6,5 partes mediante variación del contenido en agua hasta 38 +/- 1 g/l. El tiempo de fraguado se ajustó además hasta 40 +/- 1 s mediante variación de la proporción de la dimetilciclohexilamina.

10 Los resultados están resumidos en las tablas 4 y 5:

Tabla 4: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 170 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpoliol:	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 1
Espesor de elemento tras formación de espuma	180 mm	180 mm

15 Tabla 5: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 170 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpoliol:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Espesor de elemento tras formación de espuma	182 mm	181 mm

Las tablas 4 y 5 muestran que mediante el uso del poliésterol de acuerdo con la invención se conserva la estabilidad dimensional del sistema de poliuretano.

Fabricación de espumas duras de poliuretano (variante 2):

20 Además se fabricaron placas de prueba según el procedimiento de cinta doble de acuerdo con el siguiente procedimiento para la fabricación de una espuma dura de poliuretano (variante 2).

Los isocianatos así como los componentes reactivos con isocianato se espumaron junto con los agentes expansores, catalizadores y todos los otros aditivos con una proporción de mezcla constante de polioli con respecto a isocianato de 100:170.

25 Componente polioli:

58 partes en peso	poliésterol de acuerdo con los ejemplos o ejemplos comparativos
10 partes en peso	poliésterol, que está compuesto del éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g
30 partes en peso	agente ignífugo triscloroisopropilfosfato (TCPP)
2 partes en peso	estabilizador; Tegostab B 8443 (estabilizador que contiene silicona)
10 partes en peso	n-pentano
1,6 partes en peso	disolución de ácido fórmico (85 %)
2,0 partes en peso	disolución de formiato de potasio (36 % en peso en etilenglicol)
0,6 partes en peso	disolución de bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol)

Componente isocianato:

170 partes en peso Lupranat® M50

- 5 Se fabricaron elementos tipo sándwich de 50 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble. La densidad aparente se ajustó a este respecto con contenido constante en ácido fórmico mediante variación del contenido en pentano hasta 41 +/- 1 g/l. El tiempo de fraguado se ajustó además hasta 25 +/- 1 s mediante variación de la proporción del bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol).

Los componentes se espumaron entre sí tal como se indica. Los resultados de la evaluación de superficie y de la procesabilidad están resumidos en las tablas 6 y 7.

- 10 Tabla 6: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 50 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpoliol:	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 1
Evaluación óptica	buena	buena
Procesamiento	sin interferencias	sin interferencias

Tabla 7: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 50 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpoliol:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Evaluación óptica	buena	buena
Procesamiento	sin interferencias	sin interferencias

- 15 Las tablas 6 y 7 muestran que las espumas duras de poliuretano fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención conservan las buenas propiedades de procesamiento.

- 20 Además se fabricaron con los sistemas elementos tipo sándwich de 170 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble. La densidad aparente se ajustó a este respecto con contenido constante en ácido fórmico mediante variación del contenido en pentano hasta 41 +/- 1 g/l. El tiempo de fraguado se ajustó además hasta 40 +/- 1 s mediante variación de la proporción del bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol).

Los resultados están resumidos en las tablas 8 y 9:

Tabla 8: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 170 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpoliol:	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 1
Espesor de elemento tras formación de espuma	180 mm	180 mm

- 25 Tabla 9: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 170 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliesterpoliol:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Espesor de elemento tras formación de espuma	182 mm	181 mm

Las tablas 8 y 9 muestran que mediante el uso del poliésterol de acuerdo con la invención se conserva la estabilidad dimensional del sistema de poliuretano.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol, en el que

- se prepara un polieteralcohol (d) con una funcionalidad mayor o igual a 2 mediante alcoxilación de un poliol (g) con una funcionalidad mayor o igual a 2 en presencia de una amina como catalizador,
- así como opcionalmente se prepara un polieteralcohol (e) con una funcionalidad mayor o igual a 2 mediante alcoxilación de un poliol (h) con una funcionalidad mayor o igual a 2 en presencia de un catalizador distinto de amina y entonces se hace reaccionar
- del 2 % al 50 % en mol del polieteralcohol (d) y
- del 0 % al 45 % en mol del polieteralcohol (e) y
- del 0 % al 50 % en mol de un poliol (f) con una funcionalidad mayor o igual a 2, seleccionado del grupo que contiene glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol con
- del 10 % al 70 % en mol de una composición de ácido dicarboxílico, que contiene

(a1) en del 50 % al 100 % en mol, con respecto a la composición de ácido dicarboxílico (a), un ácido dicarboxílico aromático o una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos,

(a2) en del 0 % al 50 % en mol, con respecto a la composición de ácido dicarboxílico (a), uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos y

- del 2 % al 30 % en mol de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y
- del 10 % al 70 % en mol de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

en el que se los % en mol de los componentes (a) a (f) suman respectivamente el 100 %, y en el que se hace reaccionar por kg de poliesterpoliol al menos 200 mmol de polioles (d) con una funcionalidad OH mayor o igual a 2.

2. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico aromático (a1) se selecciona del grupo que contiene ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo (DMT), poli(tereftalato de etileno) (PET), ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico (PSA) y ácido isoftálico.

3. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el ácido dicarboxílico alifático (a2) se selecciona del grupo que contiene ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono.

4. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido graso y/o el derivado de ácido graso (b) se seleccionan del grupo que contiene ácido oleico, aceite de soja y aceite de colza.

5. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el diol alifático o cicloalifático con 2 a 18 átomos de C o alcoxilato del mismo (c) es dietilenglicol.

6. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el poliol (g) y el poliol (h) respectivamente independientemente entre sí se seleccionan del grupo que contiene glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, polietilenglicol (PEG) y mezclas de los mismos.

7. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el poliol (g) presenta una funcionalidad mayor de 2.

8. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador de amina de acuerdo con (d) se selecciona del grupo que contiene DMEA (dimetiletanolamina), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de los mismos.

9. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador distinto de amina de acuerdo con (e) se selecciona del grupo que contiene KOH, catalizadores de cianuro bimetálico (DMC), carbenos.

10. Procedimiento para la preparación de un poliesterpoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el poliesterpoliol presenta una funcionalidad promedio mayor o igual a 2.