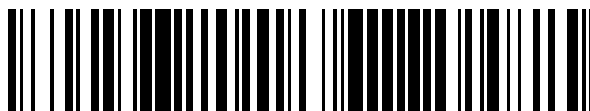


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 757**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2009 E 09744333 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2346920**

54 Título: **Elementos compuestos de metal y uso de espumas de PUR o de PIR que se obtienen de poliesterpolioles que se pueden obtener mediante procedimientos para la preparación de poliesterpolioles con pequeñas cantidades de residuo de dioxina, para la preparación de elementos compuestos de metal**

30 Prioridad:

06.11.2008 DE 102008056147

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

12.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NEFZGER, HARTMUT;
BAUER, ERIKA;
VAN DE BRAAK, JOHANNES y
SCHLOSSMACHER, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 528 757 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

Elementos compuestos de metal y uso de espumas de PUR o de PIR que se obtienen de poliesterpolioles que se pueden obtener mediante procedimientos para la preparación de poliesterpolioles con pequeñas cantidades de residuo de dioxina, para la preparación de elementos compuestos de metal

5 La presente invención se refiere a la preparación al uso de espumas de poliuretano (PUR) o poliisocianurato (PIR) que se obtienen a partir de poliesterpolioles constituidos por al menos un anhídrido de ácido carboxílico y dietilenglicol, restringiéndose mediante una realización de la reacción especial la formación de 1,4-dioxano de dietilenglicol, para la producción de elementos compuestos de metal, así como de elementos compuestos de metal propiamente.

10 Los poliesterpolioles son componentes importantes de muchos sistemas de poliuretano espumados y no espumados. Los poliesterpolioles como son de uso para la formación de poliuretanos, presentan sobre todo grupos terminales hidroxilo, que se pueden obtener de una reacción adicional con grupos isocianato. Los pesos moleculares de poliesterpolioles se encuentran de forma típica en el intervalo de 200 a 5000 Dalton. Su preparación se realiza principalmente mediante policondensación de ácidos policarboxílicos, de forma particular ácidos dicarboxílicos, y polioles, de forma particular dioles, caracterizado porque se hace reaccionar en condiciones deshidratantes grupos carboxilo e hidroxilo con formación de grupos éster. De forma alternativa se pueden también usar anhídridos de ácidos policarboxílicos, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico.

15 Se pueden conseguir condiciones deshidratantes, por ejemplo, mediante la disposición de vacío, el soplado del agua de reacción mediante una corriente de gas inerte o la recirculación azeotrópica mediante un agente de arrastre (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/2, Makromolekulare Stoffe, editorial Thieme Stuttgart, Hrsg. E. Müller, página 1- 47, 1963).

20 El especialista en la técnica conoce que en la esterificación de ácido ftálico aromático, usado en la mayor parte de los casos en forma de anhídrido de ácido ftálico, con dietilenglicol se genera de forma no deseada 1,4-dioxano como producto secundario. El dioxano generado se obtiene en la producción en equipos industriales junto con el agua de reacción y se debe separar por ejemplo en equipos de clarificación o se queman tras concentración. Mediante esta etapa de procedimiento adicional aumentan los costes de la producción de poliesterpoliol.

25 El 1,4-dioxano que se genera como producto secundario conduce a que se reduzcan los rendimientos en producto deseado, ya que no se incorpora una parte del dietilenglicol usado en el poliéster producido, sino que como se describe se separa en forma de 1,4-dioxano en la mezcla de reacción. Por tanto de la formación de 1,4-dioxano resulta una desventaja económica agravante.

30 Adicionalmente la cantidad de 1,4-dioxano, que se puede producir en un equipo de producción, se limita con los parámetros de proceso. La limitación de la cantidad de dioxano conduce por tanto en estos casos indirectamente a la limitación de la capacidad de producción de un equipo para la producción de poliesterpolioles.

35 El documento JP 2003128767 A describe un procedimiento para la preparación de poliesterpolioles, en donde se esterifican anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol, ácido adípico y etilenglicol, encontrándose la relación molar de anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol en aproximadamente 3 y la proporción en peso de esta mezcla en menos de 30 % en peso.

40 El documento WO 2004/050735 A1 describe un procedimiento para la preparación de poliesterpolioles, en donde se esterifican anhídrido de ácido ftálico, ácido sebácico o ácido dodecanodioico y dietilenglicol, ácido adípico y etilenglicol. A este respecto la relación molar de dietilenglicol a anhídrido de ácido ftálico es mayor de 1,6 a 1.

45 El uso de espumas de PUR o de PIR, que se obtienen a partir de poliesterpolioles a partir de al menos un anhídrido de ácido carboxílico y dietilenglicol, que se pueden obtener por su parte mediante el procedimiento descrito más detalladamente a continuación, en el que se limita la cantidad en dioxano que se genera en lo relativo a la cantidad de dietilenglicol usado, para la preparación de elementos compuestos de metal, no es conocido y no se detalla en el estado de la técnica. A este respecto se pueden limitar la cantidad de dioxano por debajo de 8 g por kg, preferiblemente por debajo de 6 g por kg, de dietilenglicol usado.

Además se puede reducir la cantidad de dioxano que se genera en relación a la cantidad del poliesterpoliol formado. A este respecto se puede limitar la cantidad de dioxano por debajo de 4 g por kg, preferiblemente por debajo de 3 g por kg de poliesterpoliol formado.

50 Un objeto de la invención son elementos compuestos de metal, que comprenden una espuma de PUR o PIR que se obtiene mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a) conversión de un poliesterpoliol que se obtiene según el procedimiento descrito a continuación con

b) un componente que contiene que contiene poliisocianato,

c) un agente expansivo,

d) uno o varios catalizadores,

c) dado el caso agentes ignífugos y/u otros coadyuvantes y aditivos.

5 En la etapa a) se usa a este respecto un poliesterpoliol, que se obtiene según un procedimiento en donde se mezclan al menos un anhídrido de ácido carboxílico (A), dietilenglicol (B) y

i) al menos un glicol C_2-C_4 (C) y al menos un ácido dicarboxílico $C_5 - C_{12}$ alifático (D), o

ii) al menos un glicol $C_5 - C_{10}$ (E) y al menos un ácido dicarboxílico C_4 (F),

10 encontrándose la relación molar de los componentes (B) a (A) en el intervalo de 1,5 a 1 hasta 1,1 a 1 y la proporción en peso de los componentes (A) y (B) referida al peso de todos los componentes de la mezcla se encuentra en el intervalo entre 66 y 95 % en peso.

Las cantidades de componentes (C), (D), (E) y (F) se seleccionan de modo que las cantidades de todos los componentes (A), (B), (C) y (D) o bien (E) y (F) en la mezcla completan hasta el 100 % en peso.

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

15 Preferiblemente el anhídrido de ácido carboxílico (A) se selecciona del grupo constituido por anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico y anhídrido de ácido piromelítico. Se prefiere especialmente el anhídrido de ácido carboxílico anhídrido de ácido ftálico.

20 Mediante el intercambio de pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos aromáticos por una cantidad equivalente de un ácido dicarboxílico alifático (D o F) y el intercambio de pequeñas cantidades de dietilenglicol por cantidades equivalentes de glicoles (C) o (E) se reduce la cantidad de residuo de dioxano en la preparación de poliesterpolioles más de la medida que se espera con el efecto de dilución. A este respecto se mantienen las propiedades del poliesterpoliol producido casi iguales, lo que significa que poliesterpolioles que se producen según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan las mismas propiedades que poliesterpolioles correspondientes que se prepararon si adición de ácidos dicarboxílicos alifáticos ((D) o (F)) y sin adición de glicoles (C) o (E).

25 Preferiblemente el glicol C_2-C_4 (C) se selecciona del grupo constituido por etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol. Preferiblemente el glicol C_2-C_4 (C) es especialmente etilenglicol.

Preferiblemente se selecciona el ácido dicarboxílico C_5-C_{12} (D) alifático del grupo constituido por ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanoico y ácido dodecanoico. Preferiblemente el ácido dicarboxílico C_5-C_{12} (D) es especialmente ácido adípico o ácido sebáico.

30 Preferiblemente se selecciona el glicol C_5-C_{10} (E) del grupo constituido por 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,8-octanodiol. Preferiblemente el glicol C_5-C_{10} (E) es especialmente 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.

Preferiblemente el ácido dicarboxílico C_4 (F) se selecciona del grupo constituido por ácido succínico, ácido fumárico y ácido maleico. Preferiblemente el ácido dicarboxílico C_4 (F) es especialmente ácido succínico.

35 Preferiblemente el peso molecular del poliesterpoliol obtenido se encuentra en el intervalo entre 750 y 350, con especial en el intervalo entre 620 y 370.

Preferiblemente se encuentra el índice de OH del poliesterpoliol obtenido en el intervalo entre 150 y 320 g de KOH/kg, preferiblemente en el intervalo entre 180 y 300 KOH/kg.

40 Un objetivo adicional de la presente invención es el uso de una espuma de PUR o de PIR, que se obtuvo según el procedimiento descrito previamente que comprende las etapas a) a e), para la preparación de elementos compuestos de metal.

45 Los elementos compuestos de metal son elementos compuestos sándwich, constituidos por al menos dos capas de cubierta y una capa núcleo dispuesta entre ellas. En particular los elementos compuestos de metal-espuma se componen de al menos dos capas de cubierta de metal y una capa de núcleo de una espuma, por ejemplo, de una espuma rígida de (PUR) poliuretano o bien de una espuma rígida de (PUR-PIR) de poliuretano-polisocianurato. Tales elementos compuestos de metal-espuma son conocidos desde hace tiempo del estado de la técnica y se designan también como elementos compuestos de metal. Entre la capa de núcleo y las capas de cubiertas pueden estar previstas otras capas. A modo de ejemplo pueden estar recubiertas las capas de cubierta, por ejemplo, con una pintura.

Ejemplos de la aplicación de tales elementos compuestos de metal son elementos de pared planos o lineales así como elementos de tejados perfilados para la construcción de naves industriales y de cámaras frigoríficas al igual que componentes para vehículos, puertas de naves o contenedores de transporte.

5 La producción de estos elementos compuestos de metal puede realizarse de forma continua o discontinua. Se dan a conocer dispositivos para la producción en continuo, por ejemplo, de los documentos DE 1609668 A o DE 1247612 A.

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

20 Preferiblemente la viscosidad del poliesterpoliol obtenido se encuentra a una temperatura de 50 °C en el intervalo entre 400 y 3000 mPas, preferiblemente en el intervalo entre 450 y 1500 mPas.

La viscosidad se determina con ayuda de un viscosímetro de esfera-placa, por ejemplo, Physica MCR 51 de la compañía Anton Paar, en donde se extrapola la tasa de cizallamiento a cero. Los polioles no son de estructura viscosa.

25 Preferiblemente se encuentra la proporción en peso de los componentes (A) y (B) referido al peso de todos los componentes en el intervalo entre 70 y 85 % en peso.

Preferiblemente los poliesterpolioles obtenidos presentan un índice de índice de ácido de 0,5 a 3,5 g de KOH/kg.

30 La funcionalidad de poliesterpolioles obtenidos se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,9 a 3. Funcionalidades mayores de 2 se obtienen de modo que se usan conjuntamente componentes con funcionalidades mayores de 2, por ejemplo, tioles o tetraoles y/o ácidos tri- o tetracarboxílicos y/o ácidos hidroxicarboxílicos trifuncionales en la esterificación proporcionalmente. Representantes típicos son glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido dimetilolpropiónico, etc. Preferiblemente se puede ajustar una funcionalidad en el intervalo de 2,0 a 2,3 mediante uso de glicerina o 1,1,1-trimetilolpropano. A este respecto la viscosidad medida a 25 °C oscila en menos de 20 % del valor para la viscosidad, que se mide para un poliesterpoliol de igual índice de funcionalidad y de hidroxilo, que además del
35 componente que aumenta la funcionalidad (por ejemplo, 1,1,1-trimetilolpropano) está constituido exclusivamente por anhídrido de ácido ftálico y dietilenglicol.

Preferiblemente se lleva a cabo un procedimiento a vacío para la preparación de poliesterpolioles de acuerdo con la invención a presiones en el intervalo de presión normal a vacío final de 5 mbar, preferiblemente hasta 10 mbar de vacío final, y temperaturas en el intervalo de 100 a 230, preferiblemente de 180 a 215 °C.

40 Preferiblemente se lleva a cabo el procedimiento para la preparación de poliesterpolioles que se usan en la etapa a), disponiendo simultáneamente todos los componentes y en primer lugar condensando a presión normal con uso de un gas protector a temperaturas en el intervalo de 100 a 230 °C, con especial preferencia a temperaturas en el intervalo de 180 a 215 °C, hasta que ya no se separe más agua de reacción por destilación y a continuación, dado el caso con adición de un catalizador de esterificación se reduce la presión en el transcurso de 1 a 4 horas hasta por
45 debajo de 20 mbar y finalmente se policondensa a temperaturas en el intervalo de 180 a 215 °C y a vacío por chorro de agua, hasta que se obtiene un índice de ácido por debajo de 5 g de KOH/kg.

Para la preparación de poliesterpolioles de acuerdo con la invención se pueden usar todos los catalizadores conocidos por el especialista en la técnica. Se prefiere usar cloruro de estaño (II) y tetraalcoxilatos de titanio.

50 La reacción de componentes para la preparación del poliesterpoliol de acuerdo con la invención se realiza preferiblemente en masa.

De forma alternativa se pueden preparar los poliesterpolioles también mediante el procedimiento de soplado de nitrógeno, en el que se saca el condensado mediante una corriente de nitrógeno del recipiente de reacción (J. H. Saunders y HT. Frisch in Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part I. Chemistry, Interscience published John Wiley and Sons, Nueva York 1962, página 45).

55 Un componente que contiene poliisocianato comprende poliisocianatos.

Los poliisocianatos usados se tratan de isocianatos habituales en el sector del poliuretano. Se pueden tener en cuenta en general isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos polifuncionales. Se prefiere usar di- y poliisocianatos aromáticos. Ejemplos preferidos son 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como mezclas discrecionales de estos isómeros, 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetanodiisocianato así como mezclas discrecionales de estos isómeros.

5 Mezclas de 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-difenilmetan-diisocianatos (MDI de dos núcleos) y polifenileno-polimetileno-poliisocianatos (MDI). De forma alternativa se pueden usar también mezclas de toluidiisocianatos y MDI.

Como agentes expansivos c) se pueden usar en general compuestos de efecto químico o físico conocidos. Como agentes expansivos de efecto químico se puede usar preferiblemente agua. Ejemplos de agentes expansivos físicos son hidrocarburos (ciclo)alifáticos con 4 a 8 átomos de carbono, así como HFKW y HFCKW, que se evaporan en las condiciones de formación de poliuretano. En una forma de realización preferida se usan pentano y ciclopentano, así como mezclas de pentano y ciclopentano como agentes expansivos.

10

La cantidad de agentes expansivos usados se rige sobre todo por la densidad pretendida de las espumas. En general se usa agua de 0 a 5 % en peso referido a la formulación completa, preferiblemente de 0,1 a 3 % en peso. En general se puede usar además agentes expansivos de efecto físico de 0 a 8 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso. Como agentes expansivos se puede usar también dióxido de carbono que se disuelve preferiblemente como gas en los componentes de partida.

15

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

20

Los catalizadores se usan preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 2 % en peso, referido al peso total de todos los componentes.

La reacción de los componentes citados anteriormente se realiza dado el caso en presencia de coadyuvantes y/o aditivos, como por ejemplo reguladores de celda, agentes expansivos, pigmentos, sustancias de refuerzo como fibras de vidrio, compuestos tensioactivos y/o estabilizantes frente a la degradación oxidante, térmica, hidrolítica, microbiana o envejecimiento. Las espumas de poliuretano presentan normalmente una densidad de 20 a 250 g/l, de forma ventajosa de 25 a 150 g/l, con especial preferencia de 30 a 100 g/l, con muy especial preferencia de 35 a 75 g/l.

25

30

Para la preparación de la espuma de poliuretano que se va a usar de acuerdo con la invención se mezclan en general todos los componentes mediante cabezales de mezcla de alta o baja presión habituales en cantidades tales que se hacen reaccionar de modo que la relación de equivalentes de grupos NCO respecto a la suma de átomos de hidrógeno reactivos en el caso de espumas de PUR puras se encuentra en el intervalo entre 1 a 0,8 hasta 1 a 1,60, preferiblemente en el intervalo entre 1 a 0,9 hasta 1,15. Una relación de 1 a 1 corresponde a este respecto a un índice NCO de 100.

35

En el caso de espumas de PUR-PIR la relación de equivalentes de grupos NCO respecto a la suma de átomos de hidrógeno reactivos se encuentra en el intervalo entre 1 a 1,60 hasta 1 a 5,0, preferiblemente entre 1 a 2,0 hasta 1 a 4,0.

Los poliesterpolioles que se obtiene mediante el procedimiento descrito anteriormente se pueden usar para la preparación de poliuretano. El poliuretano es un material versátil, que es de uso en muchos ámbitos. Debido a la gran diversidad de materias primas de utilidad se pueden preparar productos con las propiedades más diversas, por ejemplo espumas duras para el aislamiento, espumas blandas de bloques para colchones, espumas blandas moldeadas para asientos de automóvil y almohadillas de asientos, espumas acústicas para el aislamiento de ruido, espumas termoplásticas, espumas para calzado o espumas microcelulares, pero también sistemas de vertido compactos y poliuretanos termoplásticos.

40

45

Ejemplos:

Composición de materias primas usadas en los ejemplos

Anhídrido de ácido ftálico (PSA):	PSA industrial de la compañía Lanxess
50 Ácido adípico:	ácido adípico de la compañía BASF
Dietilenglicol (DEG):	DEG de la compañía Ineos
Etilenglicol (EG):	EG de la compañía Ineos
Cloruro de estaño II dihidratado	de la compañía Aldrich

Procedimiento de análisis usados:

Viscosímetro:

MCR 51 de la compañía Anton Paar

A) Preparación de poliesterpolioles

Ejemplo 1(V) (procedimiento patrón, comparación):

- 5 En un matraz de 4 bocas de 4 litros, equipado con seta de calentamiento, agitador mecánico, termómetro interior, columna de partículas de relleno de 40 cm, cabezal de columna, enfriador intensivo de elevación y recipiente enfriado con hielo seco, así como bomba de vacío con membrana se dispusieron en cortina de nitrógeno a 140 °C 1437 g (9,71 Mol) de PSA y se añadieron lentamente 1737,3 g (16,39 mol) de DEG. Después de 1 hora se aumentó la temperatura a 190 °C, se incorporaron 65 mg de cloruro de estaño II dihidratado, se redujo la presión hasta 700 mbar y se aumentó la temperatura de reacción hasta 215 °C. En el transcurso de otras 5 horas se redujo la presión en continuo hasta 160 mbar finales y se completó la reacción en un tiempo total de 26 horas. Durante toda la reacción se reunieron destilados en un recipiente enfriado con hielo seco. Se determinó la cantidad en 1,4-dioxano generada por cromatografía en 34,3 g.

Análisis del poliéster:

- 15 Índice de hidroxilo: 238,2 mg de KOH/g

Índice de ácido: 1,7 mg de KOH/g

Viscosidad: 10400 mPas (25 °C), 890 mPas (50 °C), 180 mPas (75 °C)

Cantidad de poliesterpoliol formado: 2965 g

Cantidad de dioxano referido a la cantidad de poliesterpoliol: $34,3 \text{ g} / 2,965 \text{ kg} = 11,6 \text{ g Dioxano/kg de poliéster}$.

- 20 Cantidad de dioxano referido a la cantidad de DEG: $34,3 \text{ g} / 1,738 \text{ kg} = 19,7 \text{ g de dioxano/kg de DEG}$

Ejemplo 2(C) (procedimiento convencional, menor temperatura, comparación):

- 25 En un equipo según el ejemplo 1 se dispusieron en cortina de nitrógeno a 140 °C 1437 g (9,71 mol) de PSA y se añadieron 1737,3 g (16,39 mol) de DEG lentamente. Después de 1 hora se aumentó la temperatura hasta 180 °C, se añadieron con agitación 65 mg de cloruro de estaño II dihidratado, se redujo la presión a 700 mbar. En el transcurso de otras 5 horas se redujo la presión en continuo hasta 45 mbar finales. Se aumentó la temperatura hasta 200 °C y la presión hasta 115 mbar y se completó la reacción en un tiempo total de 27 horas. Durante toda la reacción se reunieron destilados en un recipiente enfriado con hielo seco. Se determinó la cantidad en 1,4-dioxano generada por cromatografía en 17,6 g.

Análisis del poliéster:

- 30 Índice de hidroxilo: 234,5 mg de KOH/g

Índice de ácido: 1,6 mg de KOH/g

Viscosidad: 11300 mPas (25 °C), 930 mPas (50° C), 190 mPas (75° C)

Cantidad de poliesterpoliol formado: 2982 g

Cantidad de dioxano referida a la cantidad de poliesterpoliol: $17,6 \text{ g} / 2,982 \text{ kg} = 5,9 \text{ g de dioxano/kg de poliéster}$

- 35 Cantidad de dioxano referida a la cantidad de DEG usada: $17,6 \text{ g} / 1,738 \text{ kg} = 10,2 \text{ g de dioxano/kg de DEG}$

Ejemplo 3 (procedimiento convencional, de acuerdo con la invención):

- 40 En un equipo según el ejemplo 1 se dispusieron en cortina de nitrógeno a temperatura ambiente 1444 g (9,76 mol) de PSA y se incorpora por pesada 356 g (2,44 mol) de ácido adípico y 429 g (6,92 mol) de EG y agitó durante 1 hora a 140 °C. Después se aumentó la temperatura durante 3 horas hasta 200 °C. Se incorporaron después 65 mg de cloruro de estaño II dihidratado, se redujo la presión a 400 mbar. En el transcurso de otras 5 horas se redujo la presión en continuo hasta 60 mbar finales. Se completó la reacción en un tiempo total de 32 horas a 110 mbar. Durante toda la reacción se reunieron destilados en un recipiente enfriado con hielo seco. Se determinó la cantidad en 1,4-dioxano generada por cromatografía en 6,9 g.

Análisis del poliéster:

- 45 Índice de hidroxilo: 242 mg de KOH/g

Índice de ácido: 0,3 mg de KOH/g

Viscosidad: 7310 mPas (25 °C), 740 mPas (50 °C), 170 mPas (75° C)

Cantidad de poliesterpoliol formado: 3353 g

Cantidad de dioxano referida a la cantidad de poliesterpoliol: 6,9 g / 3,353 kg = 2,1 g de dioxano/kg de poliéster

5 Cantidad de dioxano referida a la cantidad de DEG usada: 6,9 g / 1,386 kg = 5,0 g de dioxano/kg de DEG.

Tabla 1: ejemplo 1 (C) a 3 para la preparación de poliesterpolioles. Como catalizador se usó respectivamente 20 ppm de cloruro de estaño II dihidratado

Ejemplo		1 (C)	2 (C)	3
Anhídrido de ácido ftálico	[mol]	9,71	9,71	9,76
	[g]	1437,1	1437,1	1444,5
Dietilenglicol	[mol]	16,39	16,39	13,08
	[g]	1737,3	1737,3	1386,5
Ácido adípico	[mol]			2,44
	[g]			356,2
Etilenglicol	[mol]			6,92
	[g]			429
Relación [DEG/PSA]	[mol/mol]	1,69	1,69	1,34
Proporción [DEG+PSA]	[% en peso]	100	100	78,3
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	238	234	242
Índice de ácido	[mg de KOH/g]	1,7	1,6	0,3
Temperatura max. de reacción	[°C]	215	200	200
Tiempo de vertido	[horas]	26	27	32
Dioxano, encontrado	[g]	34,3	17,6	6,9
Masa de éster, teórico	[g]	3000	3000	3353
Masa de éster, sin dioxano	[g]	2965	2982	3346
Dioxano/kg de éster	[g de dioxano/kg de éster]	11,56	5,92	2,06
Dioxano/kg de DEG	[g de dioxano/kg de DEG]	19,73	10,16	4,96
Viscosidad (a 50 °C)	[mPas]	900	930	740

10 La tabla 1 muestra en función de los ejemplos 1 (C) y 2 (C), que con la reducción de la temperatura de reacción de 215 a 200 °C ya se produce una mejora esencial en lo referente a la cantidad de dioxano que se genera: la cantidad de dioxano que se genera por kg de éster, se reduce de 11,56 g a 5,92, o bien por kg de DEG usado de 19,73 a 10,16 g. Esencialmente a esta mejora se llega con el ejemplo 3 de acuerdo con la invención, en el que el efecto de dilución simple – 78,3 % de este éster se compone de DEG y PSA – valores de aprox. 4,6 g de dioxano por kg de éster, o de 7,92 g de dioxano por kg de DEG usado, pero se encontraron de forma ventajosa solo 2,06 o 4,96.

15 **Materias primas para espumas rígidas**

- a.) Poliéster del ejemplo 1(C), 2(C) y 3
 Aditivo de espumación, constituido por b.) - f.):
- b.) TCPP, tris(1-cloro-2-propil)-fosfato de la compañía Lanxess
- c.) TEP, fosfato de trietilo de la compañía Levagard
- 5 d.) Aditivo 1132 de la compañía Bayer MaterialScience
- e.) PET V 657, polieterpoliol trifuncional con un peso molecular de aprox. 660 Da de la compañía Bayer MaterialScience AG
- f.) Estabilizador, copolimerizado de polieterpolisiloxano de la compañía Evonik
- g.) Activador: Desmorapid VP.PU 30HB13 de la compañía BMS
- 10 h.) Desmodur VP.PU 44V70L, poliisocianato de la compañía Bayer MaterialScience

Tabla 2: formulaciones de espumas duras

		4(C)	5(C)	6
Poliesterpoliol del ej. 1(C)	[Partes]	63,8		
Poliesterpoliol del ej. 2(C)	[Partes]		63,8	
Poliesterpoliol del ej. 3	[Partes]			63,8
Aditivo de espumación	[Partes]	36,2	36,2	36,2
Pentano	[Partes]	15,8	15,6	15,6
Activador	[Partes]	6,0	4,7	4,7
Desmodur 44V70L	[Partes]	165	159,0	160
<u>Propiedades de espumas rígidas:</u>				
Clase de fuego/altura de llama	[mm]	Cl. 5/100-110	Cl. 5/100-120	Cl. 5/100-120
Adherencia	[N]	30	30	40
Alteración		poco	poco	Poco
Dureza		5	5	8
Temperatura de núcleo	[°C]	161	160	155

15 Se incorporan por pesada a escala de laboratorio todas las materias primas de la fórmula de espuma rígida con excepción del componente poliisocianato en un vaso de precipitados, se templó a 23 °C, se mezcla mediante un mezclador de laboratorio Pendraulik (por ejemplo, tipo LM-34 de la compañía Pendraulik) y se completa dado el caso con agentes expansivos volátiles (pentano). A continuación se añadió con agitación el componente poliisocianato (templado igualmente a 23 °C) a la mezcla de polioliol, este se mezcla intensivamente y se vierte la mezcla de reacción en moldes, que están revestidos con capas de cubierta metálicas (fabricante Corus). Después de 2,5 minutos se determinó la rigidez de la espuma mediante un procedimiento mono-presión y después de 8 a 10 minutos la temperatura de núcleo máxima. Se dejó reposar durante al menos otras 24 horas a 23 °C y a continuación se determina las siguientes propiedades:

25 Fuego: ensayo BVD que corresponde al ensayo base suizo para la determinación del grado de inflamabilidad de materiales de Vereinigung kantonaler Feuerversicherungen en la edición de 1988, con las correcciones de erratas de 1990, 1994, 1995 y 2005. (se obtiene en Vereinigung kantonaler Feuerversicherungen, Bundesstr. 20, 3011 Berna, Suiza).

Adherencia: se determina descascarillando la capa de cubierta espumada y se determinó la fuerza necesaria mediante balanza de resorte.

Alteración: valoración visual de formación de grietas. Se diferenciaron formación de grietas “ninguna, poco, medio y fuerte”

REIVINDICACIONES

1. Elemento compuesto de metal que comprende una espuma de PUR o PIR que se obtiene mediante un procedimiento que comprende las etapas de
- 5 a) conversión de un poliesterpoliol que se obtiene según un procedimiento en donde se mezclan al menos un anhídrido de ácido carboxílico (A), dietilenglicol (B) y
- i) al menos un glicol C₂-C₄ (C) y al menos un ácido dicarboxílico C₅ - C₁₂ alifático (D) o
- ii) al menos un glicol C₅ - C₁₀ (E) y al menos un ácido dicarboxílico C₄ (F),
- encontrándose la relación molar de los componentes (B) a (A) en el intervalo de 1,5 a 1 hasta 1,1 a 1 y la proporción en peso de los componentes (A) y (B) referida al peso de todos los componentes de la mezcla se encuentra en el
- 10 intervalo entre el 66 y el 95 % en peso, con
- b) un componente que contiene poliisocianato,
- c) un agente expansivo,
- d) uno o varios catalizadores,
- e) dado el caso agentes ignífugos y/o otros coadyuvantes y aditivos.
- 15 2. Elemento compuesto de metal según la reivindicación 1, caracterizado porque el anhídrido de ácido carboxílico (A) se selecciona del grupo constituido por anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido trimelítico y anhídrido de ácido piromelítico, preferiblemente el anhídrido de ácido carboxílico es anhídrido de ácido ftálico.
3. Elemento compuesto de metal según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el glicol C₂ - C₄ (C) se selecciona del grupo constituido por etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y 1,2-propanodiol,
- 20 preferiblemente el glicol C₂-C₄ (C) es etilenglicol.
4. Elemento compuesto de metal según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido dicarboxílico C₅ - C₁₂ alifático (D) se selecciona del grupo constituido por ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico, preferiblemente el ácido dicarboxílico C₅ - C₁₂ es ácido adípico o ácido sebácico.
- 25 5. Elemento compuesto de metal según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el glicol C₅-C₁₀ (E) se selecciona del grupo constituido por 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,8-octanodiol, preferiblemente el glicol C₅ - C₁₀ es 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.
6. Elemento compuesto de metal según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los ácidos dicarboxílicos C₄ (F) se seleccionan del grupo constituido por ácido succínico, ácido fumárico y ácido maleico,
- 30 preferiblemente el ácido dicarboxílico (F) es ácido succínico.
7. Elemento compuesto de metal según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la relación molar de los componentes (B) a (A) se encuentra en el intervalo de 1,5 a 1 hasta 1,1 a 1.
8. Elemento compuesto de metal según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el peso molecular del poliesterpoliol obtenido se encuentra en el intervalo entre 750 y 350, preferiblemente en el intervalo
- 35 entre 620 y 370.
9. Elemento compuesto de metal según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el índice de OH del poliesterpoliol obtenido se encuentra en el intervalo entre 150 y 320 g de KOH/kg, preferiblemente en el intervalo entre 180 a 300 g de KOH/kg.
10. Elemento compuesto de metal según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la viscosidad del poliesterpoliol obtenido a una temperatura de 50 °C se encuentra en el intervalo entre 400 y 3000 mPas, preferiblemente en el intervalo entre 450 y 1500 mPas.
- 40 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la proporción en peso de los componentes (A) y (B) referido al peso de todos los componentes en la mezcla se encuentra en el intervalo entre el 66 y el 95 % en peso, preferiblemente en el intervalo entre el 70 y el 85 % en peso.
- 45 12. Uso de una espuma de PUR o de PIR para la preparación de elementos compuestos de metal, en donde la espuma de PUR o PIR se puede obtener según un procedimiento que comprende las etapas de:
- a) conversión de un poliesterpoliol que se obtiene según un procedimiento en donde se mezclan al menos un anhídrido de ácido carboxílico (A), dietilenglicol (B) y

i) al menos un glicol C2-C4 (C) y al menos un ácido dicarboxílico C5 - C12 alifático (D) o

ii) al menos un glicol C₅ - C₁₀ (E) y al menos un ácido dicarboxílico C₄ (F),

5 encontrándose la relación molar de los componentes (B) a (A) en el intervalo de 1,5 a 1 hasta 1,1 a 1 y la proporción en peso de los componentes (A) y (B) referida al peso de todos los componentes de la mezcla se encuentra en el intervalo entre el 66 y el 95 % en peso, con

b) un componente que contiene poliisocianato,

c) un agente expansivo,

d) uno o varios catalizadores,

e) dado el caso agentes ignífugos y/o otros coadyuvantes y aditivos.