

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 978**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2011 E 11788158 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2646490**

54 Título: **Poliolésteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos**

30 Prioridad:

02.12.2010 EP 10193476

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

16.04.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GEHRINGER, LIONEL;
KAMPF, GUNNAR y
BALBO BLOCK, MARCO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 533 978 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

Poliolésteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos

La presente invención se refiere a poliolésteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, así como a su uso para la preparación de espumas duras de poliuretano.

5 Se conoce la preparación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de di- o poliisocianatos orgánicos o modificados orgánicos con compuestos de peso molecular superior con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, en particular con poliolésteres de la polimerización de óxido de alquileo o poliolésteres 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.

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 estructura y sus proporciones en cantidad pueden prepararse espumas de poliuretano con propiedades mecánicas muy buenas.

15 En el contexto de la presente divulgación se usan los términos “polioléster”, “poliésterol”, “poliésteralcohol” y la abreviatura “PESOL” de manera equivalente.

Con el uso de poliolésteres es habitual usar policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodiolos y/o alcanotriolos o éterdiores. 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 ha 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.

25 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 el documento WO 2010/ 115532 A1 describe la preparación de poliolésteres a partir de ácido tereftálico y oligo(óxidos de alquileo), de manera que deben obtenerse productos con resistencia a la inflamación mejorada. En este documento no se usan ácidos grasos o derivados de ácidos grasos; como iniciadores se usan alcoholes de baja funcionalidad.

30 Con el uso de los poliolésteres que se basan en ácidos carboxílicos aromáticos o sus derivados (tales como ácido tereftálico o anhídrido ftálico), para la preparación de espumas duras de poliuretano (PU) se hace notar negativamente con frecuencia la alta viscosidad de los poliolésteres, dado que debido a ello se dificulta claramente la dosificación y el mezclado.

Además, en ciertos sistemas convencionales para la preparación de espumas duras de PU, por ejemplo con el uso de glicerina como componente alcohol de funcionalidad superior, pueden producirse problemas con una estabilidad dimensional insuficiente, es decir se deforma claramente el producto de espuma tras el desmoldeo o tras el trayecto de compresión durante el procesamiento según el procedimiento de cinta doble.

Tampoco se ha solucionado hasta ahora el problema del comportamiento de espumas duras de PU en el caso de incendios para todos los sistemas de manera satisfactoria. Por ejemplo, con el uso de trimetilpropanol (TMP) como componente alcohol de funcionalidad superior puede formarse en el caso de incendio un compuesto tóxico.

Un problema general en la preparación de espumas duras es la formación de defectos de superficie, preferentemente en la superficie límite con respecto a las capas de cubierta metálicas. Estos defectos de superficie de espuma condicionan la formación de una superficie metálica desigual y conducen por consiguiente con frecuencia a una objeción óptica del producto fabricado. Una mejora de la superficie de espuma reduce la frecuencia de la aparición de tales defectos de superficie y conduce por consiguiente a una mejora óptica de la superficie de elementos tipo sándwich.

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención era evitar o al menos mejorar en lo posible todos los problemas mencionados. En particular esto significa que un objetivo de la presente invención era proporcionar poliolésteres a base de ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular para su uso en un procedimiento de fabricación de espumas duras de PU, que debían presentar una baja viscosidad y que pudieran dosificarse y mezclarse bien en la fabricación de los productos de PU. La solubilidad de agentes expansores, tales como por ejemplo pentano, debía ser igualmente lo más buena posible.

Otros objetivos eran además mejorar la estabilidad dimensional de los productos finales de PU, o en cualquier caso no empeorarla, y también mejorar la protección contra las llamas de los productos finales, al menos sin embargo no

empeorarla. Además debía mejorarse la procesabilidad del sistema de espuma en relación a la formación de defectos de superficie.

De manera sorprendente pudo conseguirse el objetivo mencionado ahora mediante intercambio de alcoholes de funcionalidad superior, tales como por ejemplo glicerina y/o TMP, mediante alcoholes alcoxilados de funcionalidad superior, tales como por ejemplo glicerina alcoxilada y/o TMP alcoxilado.

El objeto de la presente invención es por consiguiente un polioléster que contiene el producto de esterificación de

a) del 10 % al 70 % en moles de una composición de ácido dicarboxílico, que contiene

a1) en del 50 % al 100 % en moles, 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 moles, con respecto a la composición de ácido dicarboxílico a), uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos,

b) del 2 % al 30 % en moles de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos,

c) del 10 % al 70 % en moles de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

d) del 2 % al 50 % en moles de un poliéteralcohol con una funcionalidad mayor o igual a 2, preferentemente mayor de 2, de manera especialmente preferente mayor o igual a 2,2, preparado mediante alcoxilación, preferentemente mediante etoxilación, de un poliol e) con una funcionalidad mayor o igual a 2,

en el que se añaden los % en moles de los componentes a) a d) hasta el 100 %, y en el que se hacen reaccionar por kg de polioléster al menos 200 mmol, preferentemente al menos 500 mmol y de manera especialmente preferente al menos 800 mmol de polioles d).

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).

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

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

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

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

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.

En una forma de realización de la presente invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso b) se selecciona del grupo que está constituido por aceite de ricino, polihidroxiácidos 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 prímula, 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 erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

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. El ácido graso

o el derivado de ácido graso sirve por regla general para mejorar la solubilidad del agente expansor, por ejemplo en un procedimiento para la fabricación de espumas de poliuretano.

5 En una forma de realización de la presente invención, el poliéteralcohol d) se selecciona del grupo de los productos de reacción de glicerina, trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol y mezclas de los mismos con un óxido de alquileo, así como polietilenglicol (PEG).

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

10 En una forma de realización de la presente invención, el poliéteralcohol d) 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 poliéteralcohol d) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente con óxido de etileno.

15 En una forma de realización de la presente invención, el poliéteralcohol d) presenta un índice de OH en el intervalo de 1250 mg KOH/g a 100 mg KOH/g, preferentemente de 950 mg KOH/g a 150 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 800 mg KOH/g a 240 mg KOH/g.

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

20 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, el poliéteralcohol d) está constituido por el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferentemente trimetilolpropano, con óxido de etileno, encontrándose el índice de OH del poliéteralcohol d) en el intervalo de 500 mg KOH/g a 650 mg KOH/g, y siendo el diol alifático o cicloalifático c) dietilenglicol, y siendo el ácido graso o el derivado de ácido graso ácido oleico.

En una forma de realización de la presente invención se usa un poliéteralcohol d) con una funcionalidad mayor de 2, que se preparó mediante alcoxilación de un poliol e) con una funcionalidad mayor o igual a 3.

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

30 Para la preparación de los poliésteres 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 polihidroxilados 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 dado el caso 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, con presión normal y a continuación con 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 arrastradores, tales como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la separación por destilación azeotrópica del agua de condensación.

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

45 Los poliésteres 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.

Además, la invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de espumas duras de PU, queriéndose decir en el contexto de la presente invención con "PU" (poliuretano) también los plásticos de "PIR" (poliisocianurato) usados químicamente de manera limitada.

50 En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de

- A. di- y/o poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con
- B. los poliésteres especiales de acuerdo con la invención,
- C. dado el caso otros poliésteres,

- D. dado el caso poliéteroles y/u otros compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos
 E. y dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación,
 F. uno o varios agentes expansores,
 G. catalizadores, así como
 H. dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos y
 I. dado el caso al menos un agente ignífugo.

Otros objetos de la presente invención son también espumas duras de poliuretano y espumas duras de poliisocianurato, que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, así como el uso de los poliolésteres de acuerdo con la invención para la preparación de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato.

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

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-dodecandiisocianato, 2-etiltetrametilendiisocianato-1,4, 2-metilpentametilendiisocianato-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-hexahidrotoluilendiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-dicrohexilmetandiisocianato así como las correspondientes mezclas de isómeros, y preferentemente di- y poliisocianatos aromáticos, tales como por ejemplo 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianato y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de 4,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos, polifenilpolimetilendiisocianatos, mezclas de 2,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetandiisocianatos y polifenilpolimetilendiisocianatos (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y toluilendiisocianatos. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden usarse individualmente o en forma de sus mezclas.

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

Con frecuencia se usan también los denominados isocianatos polivalentes 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.

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

Otros poliolésteres adecuados C) pueden prepararse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos o una mezcla de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos, 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 sebácico, ácido decandicarboxílico, 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. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan preferentemente ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en mezcla o solos. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se usan preferentemente 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. 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 poliolésteres de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaprónico.

Para la preparación de los otros poliolésteres C) se tienen en cuenta también sustancias de partida de base biológica y/o sus derivados, tales como por ejemplo aceite de ricino, polihidroxiácidos 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 prímula, 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 erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α - y γ -linoléico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

Pueden usarse conjuntamente también polioléteres 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, éterato de fluoruro de boro entre otros o tierra descolorante, como 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.

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, dado el caso *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 dado el caso mono- y dialquilo-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*-etil dietanolamina, y trialcanolaminas, tales como por ejemplo trietanolamina, y amoniaco. 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.

Los polioléteres, preferentemente polioxipropileno-polioles y/o polioxietileno-polioles, tienen una funcionalidad de preferentemente 2 a 6 y en particular de 2 a 5 y pesos moleculares de 150 a 3000, preferentemente de 200 a 2000 y en particular de 250 a 1000.

Como polioléteres son adecuados además polioléteres modificados con polímero, preferentemente polioléteres de injerto, en particular aquéllos a base de estireno y/o acrilonitrilo, que se preparan 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, en convenientemente los polioléteres 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 de polioléteres 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.

Los polioléteres pueden usarse conjuntamente al igual que los poliésteres de manera individual o en forma de mezclas. Además pueden mezclarse con los polioléteres de injerto o poliésteres así como las poliésteramidas, poliacetales, policarbonatos y/o poliéterpoliaminas 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 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.

A las poliésteramidas pertenecen por ejemplo los condensados predominantemente lineales obtenidos a partir de ácidos carboxílicos polivalentes, 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 poliéterpoliaminas adecuadas pueden prepararse a partir de los polioléteres mencionados anteriormente según procedimientos conocidos. A modo de ejemplo se mencionan la cianoalquilación de polioxialquilenpolioles e hidrogenación posterior del nitrilo formado (documento US 3 267 050) o la aminación parcial o completa de

polioxialquilenpolioles 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 dado el caso 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-dihidroxiclohexano, 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-trihidroxiclohexano, 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 preparación 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 preparación 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 para dar 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, dado el caso 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. Ciertos ejemplos de líquidos de este tipo, que pueden usarse preferentemente son 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 dado el caso agua.

Los agentes expansores están disueltos o bien total 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 dado el caso el resto del agente expansor químico.

Al componente polioliol se dosifica in situ pentano, dado el caso partes del agente expansor químico, parcial o completamente los catalizadores, en la mayoría de los casos incluyendo éstos sin embargo ya al menos proporciones de los mismos (con excepción del pentano). Los coadyuvantes y aditivos, tal como también los agentes ignífugos están contenidos (en caso de que estén presentes) ya en la combinación de polioliol.

La cantidad usada del agente expansor o de la mezcla de agentes expansores se encuentra a 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 estructura 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 preparación de las espumas duras de poliuretano se usan en particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, en particular

grupos hidroxilo del componente B) y dado el caso C) con los poliisocianatos orgánicos, dado el caso modificados A).

5 Convenientemente se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, *N,N,N,N'*-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, *N*-metil- o *N*-etilmorfolina, *N*-ciclohexilmorfolina, *N,N,N,N'*-tetrametiletildiamina, *N,N,N,N'*-tetrametilbutanodiamina, *N,N,N,N'*-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, *N*-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetil-imidazol, 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-(dialquilamino-alkuil)hexahidrotiazinas, por ejemplo *N,N,N'*-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, y trietildiamina. 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.

15 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 dado el caso 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.

20 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 sándwich.

Otras indicaciones con respecto a las sustancias de partida mencionadas y otras pueden deducirse 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.

30 A la mezcla de reacción para la preparación de las espumas duras de poliuretano pueden añadirse dado el caso 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.

35 Como sustancias tensioactivas se tienen en consideración por ejemplo compuestos que sirven para el fomento de la homogeneización de las sustancias de partida y dado el caso 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-oxalquileno 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 los acrilatos oligoméricos descritos anteriormente con restos de polioxialquileno 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).

45 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: 50 cargas inorgánicas, tales como minerales silicatados, por ejemplo silicatos estratificados, 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 55 forma de fibra, tales como wollastonita, fibras de metal y en particular de vidrio de distinta longitud, que dado el caso pueden estar acabadas. Como cargas orgánicas se tienen en consideración por ejemplo: carbón, melamina, colofonio, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto así como fibras de celulosa, fibras de poliámidas, 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.

5 Como agentes ignífugos (I) pueden usarse generalmente los agentes ignífugos conocidos por el estado de la técnica. Ciertos agentes ignífugos adecuados son 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), difosfato de tetrakis-(2-cloroetil)-etileno, dimetilmetanofosfonato, 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 dietiletanofosfonato (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), dimetilpropilfosfonato (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros.

15 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 arsénio, polifosfato de amonio y sulfato de calcio, grafito exfoliado 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 dado el caso almidón de maíz o polifosfato de amonio, melamina y grafito exfoliado y/o dado el caso poliésteres aromáticos para hacer que las espumas duras de poliuretano sean resistentes a la llama.

20 Generalmente ha resultado conveniente usar del 1 % al 70 % en peso, preferentemente del 5 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 30 % en peso de los agentes ignífugos mencionados, con respecto al sistema de polioliol (es decir los componentes B+C+D+E+F+G+H+I).

25 Ciertas indicaciones más detalladas sobre los otros coadyuvantes y aditivos habituales mencionados anteriormente pueden deducirse 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.

30 Para la preparación de las espumas duras de poliuretano de acuerdo con la invención se llevan a reacción los poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados A), los polioliésteres especiales B) y dado el caso poliéteroles y/u otros compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos D) y dado el caso 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), dado el caso C) así como D) a G) asciende a 1 a 6:1, preferentemente a 1,1 a 5:1 y en particular a 1,2 a 3,5:1.

35 Las espumas duras de poliuretano se preparan ventajosamente según el procedimiento *one-shot* (de un solo movimiento), 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.

40 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 dado el caso con presión elevada en el molde cerrado o en una estación de trabajo continua se aplica sobre una cinta que aloja 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.

45 Las espumas duras de poliuretano preparadas 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:

50 Se prepararon distintos poliéteroles:

Instrucciones de trabajo generales

55 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 polioliol de funcionalidad 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 KOH/g.

Ejemplo comparativo 1

5 Se hacen reaccionar 1100,0 g de ácido tereftálico, 374,5 g de ácido oxálico, 950,0 g de dietilenglicol y 367,7 g de trimetilolpropano, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,3 y un índice de hidroxilo de 243 mg KOH/g.

Ejemplo comparativo 2

10 Se hacen reaccionar 1183,0 g de ácido tereftálico, 402,3 g de ácido oxálico, 869,1 g de dietilenglicol y 327,9 g de glicerina, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,5 y un índice de hidroxilo de 252 mg KOH/g.

Ejemplo comparativo 3

Se hacen reaccionar 980,0 g de anhídrido de ácido ftálico, 746,7 g de ácido oxálico, 912,2 g de dietilenglicol y 532,2 g de trimetilolpropano, procediéndose según las instrucciones de trabajo generales. Se obtiene un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,2 y un índice de hidroxilo de 244 mg KOH/g.

15 Ejemplo de acuerdo con la invención 1

Se hicieron reaccionar 822,0 g de ácido tereftálico, 384,4 g de ácido oxálico, 748,2 g de dietilenglicol y 748,3 g del poliéteralcohol A, a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg KOH/g, según las instrucciones de trabajo generales. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,3 y un índice de hidroxilo de 254 mg KOH/g.

20 Ejemplo de acuerdo con la invención 2

Se hicieron reaccionar 681,4 g de ácido tereftálico, 376,6 g de ácido oxálico, 533,2 g de dietilenglicol y 1080,7 g del poliéteralcohol B, a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 535 mg KOH/g, según las instrucciones de trabajo generales. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,5 y un índice de hidroxilo de 242 mg KOH/g.

25 Ejemplo de acuerdo con la invención 3

Se hicieron reaccionar 980,0 g de anhídrido de ácido ftálico, 1120,1 g de ácido oxálico, 1017,5 g de dietilenglicol y 1638,5 g del poliéteralcohol A, a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg KOH/g, según las instrucciones de trabajo generales. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,2 y un índice de hidroxilo de 247 mg KOH/g.

30 Ejemplo de acuerdo con la invención 4

Se hicieron reaccionar 980,0 g de anhídrido de ácido ftálico, 933,4 g de ácido oxálico, 1245,6 g de dietilenglicol y 2447,7 g del poliéteralcohol C, a base de trimetilolpropano y óxido de propileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 400 mg KOH/g, según las instrucciones de trabajo generales. Se obtuvo un poliésterol con una funcionalidad OH de 2,2 y un índice de hidroxilo de 238 mg KOH/g.

35

Tabla 1:

	Funcionalidad OH	Índice de hidroxilo (mg KOH/g)	Alcohol trifuncional	Viscosidad 25 °C (mPa.s)
Ejemplo comparativo 1	2,3	243	trimetilolpropano	21100
Ejemplo comparativo 2	2,5	252	glicerina	36800
Ejemplo comparativo 3	2,2	244	trimetilolpropano	8500
Ejemplo de acuerdo con la invención 1	2,3	254	poliéteralcohol A	3200
Ejemplo de acuerdo con la invención 2	2,5	242	poliéteralcohol B	2300
Ejemplo de acuerdo con la invención 3	2,2	247	poliéteralcohol A	1100

(continuación)

	Funcionalidad OH	Índice de hidroxilo (mg KOH/g)	Alcohol trifuncional	Viscosidad 25°C(mPa.s)
Ejemplo de acuerdo con la invención 4	2,2	238	poliéteralcohol C	900

La tabla 1 muestra que los poliésteroles preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención son de viscosidad más baja.

5 Procedimientos de medición

La frecuencia de defectos de superficie se determina mediante un procedimiento óptico. En este procedimiento se coloca a una distancia de un milímetro con respecto a la capa de cubierta inferior, es decir la capa de cubierta sobre la que se aplicó la solución de reacción de poliuretano en el procedimiento de cinta doble, un nivel en una muestra de espuma y se separa el material que sobresale. La superficie de espuma así obtenida se ilumina en un ángulo de abertura de 5 ° y se relaciona la superficie de la proyección de sobras mediante defectos de superficie con la superficie total. Preferentemente, la relación de la superficie con proyección de sombras con respecto a la superficie total es inferior al 5 %, preferentemente inferior al 2,5 % y de manera especialmente preferente inferior al 2 %.

Defectos de superficie

Los defectos de superficie se determinaron con el procedimiento descrito anteriormente. Para ello se fotografía la superficie de espuma iluminada. Las imágenes de espuma se binarizan a continuación y se superponen. La superficie integrada de las zonas negras de las imágenes binarias se relaciona con la superficie total de las imágenes y por consiguiente representa una medida para la frecuencia de defectos de superficie.

Además se realizó una valoración cualitativa adicional de la calidad de superficie de las espumas duras de PUR, separándose la capa de cubierta de una muestra de espuma de 1 m * 2 m de dimensión y valorándose ópticamente las superficies.

Determinación de la procesabilidad:

La procesabilidad se determina observándose 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 designa esto como "unidad de purga" y el sistema no puede procesarse sin interferencias. Si no puede observarse esta imagen de interferencias, el procesamiento está libre de interferencias.

Espesor

Para la determinación del espesor del elemento tras la formación de espuma se fabrica un elemento tipo sándwich con lámina de aluminio de 50 µm de espesor como material de capa de cubierta en el procedimiento de cinta doble y se determina 5 minutos tras la preparación el espesor del elemento en el centro del elemento.

30 Toxicidad de gas de humo

En el contexto de la toxicidad de gas de humo se determinó el contenido de fosfato de trimetilolpropano (TMPP) en el gas de humo en caso de un fuego sin llama.

El quemado sin llama de las muestras de espuma dura se realizó en un horno anular según la norma DIN 53436 parte 1. Las condiciones de ensayo eran 300 °C de temperatura de horno anular, 1 cm/min de alimentación, 120 l/h de caudal de aire y 1 g de pesada de muestras.

Los gases del quemado sin llama se condujeron en dos botellas lavadoras de gas enfriadas, conectadas una detrás de otra, que estaban rellenas con acetona o acetona/metoxietanol. Por medio de CGAR-EM se determinó cuantitativamente la cantidad de TMPP en la solución combinada (calibración interna con TMPP puro).

Preparación 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 polioliol 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	poliésterol, con un índice de OH de \approx 490 mg KOH/g preparado mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla de sacarosa/glicerina como molécula iniciadora
10 partes en peso	poliésterol, 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 KOH/g
25 partes en peso	agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)
2,5 partes en peso	estabilizador Niax 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	acetato de potasio (47 % en peso en etilenglicol)
aprox. 1,1 partes en peso	dimetilciclohexilamina

Componente isocianato:

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

- 5 Se prepararon 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.

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

Polioléster:	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 1
Interferencias de fondo [%]/ Valoración óptica	9,5 / mala	1,2 % / buena
Procesamiento	Unidad de purga ligera	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

Polioléster:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Interferencias de fondo [%]/ Valoración óptica	10,2 / mala	2,1 % / buena
Procesamiento	Unidad de purga	sin interferencias

- 15 Las tablas 2 y 3 muestran que las espumas duras de poliuretano preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse más fácilmente sin interferencias.

- 20 Además se fabricaron con los sistemas que contenían el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo de acuerdo con la invención 2, 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.

Los resultados están resumidos en la tabla 4:

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

Polioléster:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Espesor de elemento tras formación de espuma	187 mm	177 mm

La tabla 4 muestra que mediante el uso del poliésterol de acuerdo con la invención se mejora claramente la estabilidad dimensional del sistema de poliuretano.

Preparación de espumas duras de poliuretano (variante 2):

5 Además se fabricaron placas de prueba según el procedimiento de cinta doble de acuerdo con la siguiente preparación 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 polioliol con respecto a isocianato de 100:170.

Componente polioliol:

58 partes en peso	poliésterol de acuerdo con los ejemplos o ejemplos comparativos
10 partes en peso	poliéterol, 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 KOH/g
30 partes en peso	agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)
2 partes en peso	estabilizador; Tegostab B 8443 (estabilizador que contiene silicona)
10 partes en peso	<i>n</i> -pentano
1,6 partes en peso	ácido fórmico (85 %)
2,0 partes en peso	formiato de potasio (36 % en peso en etilenglicol)
0,6 partes en peso	bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol)

10

Componente isocianato:

170 partes en peso Lupranat® M50

15 Se prepararon 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 40 +/- 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 A y B se espumaron entre sí tal como se indica. Los resultados de la evaluación de superficie y de la procesabilidad están resumidos en las tablas 5 y 6.

20

Tabla 5: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 50 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Polioléster:	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de acuerdo con la invención 1
Interferencias de fondo [%]/ Valoración óptica	5,6 / mala	1,8 % / buena

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

Polioléster:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Interferencias de fondo [%]/ Valoración óptica	6,1 / mala	1,6 % / buena

25 Las tablas 5 y 6 muestran que las espumas duras de poliisocianurato preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse más fácilmente sin interferencias.

30 Además se fabricaron con los sistemas que contenían el ejemplo comparativo 2 y el ejemplo de acuerdo con la invención 2, 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 40 +/- 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 la tabla 7:

Tabla 7: resultados de los ensayos para la fabricación de elementos tipo sándwich de 170 mm de espesor según el procedimiento de cinta doble

Poliéster:	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de acuerdo con la invención 2
Espesor de elemento tras formación de espuma	188 mm	176 mm

5 La tabla 7 muestra que mediante el uso del poliésterol de acuerdo con la invención se mejora claramente la estabilidad dimensional del sistema de poliuretano.

Preparación de espumas duras de poliuretano (variante 3):

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 polioliol con respecto a isocianato de 100:190.

10 Componente polioliol:

48 partes en peso	poliésterol, que está compuesto del producto de esterificación de anhídrido de ácido ftálico, dietilenglicol y ácido oleico con una funcionalidad de hidroxilo de 1,8 y un índice de hidroxilo de 200 mg KOH/g de polioliol
15 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 KOH/g de polioliol
25 partes en peso	agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)
2 partes en peso	Estabilizador, que se basa en un polisiloxano
9 partes en peso	<i>n</i> -pentano
aprox. 1,5 partes en peso	ácido fórmico, al 85 %
2 partes en peso	formiato de potasio (36 % en peso en etilenglicol)
aprox. 1,5 partes en peso	bis(2-dimetilaminoetil)éter (70 % en peso en dipropilenglicol)

Componente isocianato:

190 partes en peso de Lupranat® M50

15 Los componentes se mezclaron de manera intensiva y la mezcla de reacción se vertió en un molde abierto, en el que se espumó y se curó la mezcla de reacción. A este respecto se ajustó respectivamente hasta un tiempo de fraguado constante de 45 s por medio de variación de la cantidad de uso de amina. La densidad aparente total se ajustó de manera constante hasta 45 g/l por medio de variación de la cantidad de uso de ácido fórmico.

Los resultados están resumidos en la tabla 8.

Tabla 8 resultados de los ensayos para la preparación de bloques de espuma dura libremente espumados

Poliéster:	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo de acuerdo con la invención 3	Ejemplo de acuerdo con la invención 4
Calidad de procesamiento	buena	buena	buena
Ensayo de fuego B2 según la norma DIN 4102, altura de la llama en cm	7,5	7,0	8,0
Masa quemada durante el ensayo de quemado sin llama	0,26 g	0,25 g	0,26 g
Contenido en TMPP por masa de muestra quemada	4423 µg/g	< 100 µg/g	308 µg/g

20 La calidad de procesamiento considera los distintos tiempos que describen el desarrollo de la reacción, tales como tiempo de inicio, tiempo de subida y tiempo libre de adhesión, además la temperatura de reacción máxima, el desarrollo de subida de espuma, el comportamiento de curado así como la calidad de la superficie de espuma.

La tabla 8 muestra que los ejemplos de acuerdo con la invención con procesamiento igualmente bueno y comportamiento frente a incendios como el ejemplo comparativo muestran una liberación claramente más baja de TMPP tóxico en las condiciones sin llama, esto se aplica en particular para poliésteroles de acuerdo con la invención con poliésteroles esterificados que se basan en óxido de etileno.

REIVINDICACIONES

1. Poliéster que contiene el producto de esterificación de
- a. del 10 al 70 % en moles de una composición de ácido dicarboxílico que contiene
- 5 a1) en del 50 al 100 % en moles, 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 moles, con respecto a la composición de ácido dicarboxílico a), uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos,
- b. del 2 al 30 % en moles de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos,
- 10 c. del 10 al 70 % en moles de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,
d. del 2 al 50 % en moles de un poliéteralcohol con una funcionalidad mayor o igual a 2, preparado mediante alcoxilación de un poliol e) con una funcionalidad mayor o igual a 2,
- en el que se suman los % en moles de los componentes a) a d) hasta el 100 %, y en el que se hacen reaccionar por kg de poliéster al menos 500 mmol, preferentemente al menos 800 mmol de polioles d), **caracterizado porque** el poliéteralcohol 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.
- 15 2. Poliésterol según la reivindicación 1, en el que el componente a1) comprende 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.
- 20 3. Poliésterol según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el componente a2) está contenido en del 0 al 30 % en moles en la composición de ácido dicarboxílico a).
4. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente b) entra en el producto de esterificación en del 3 al 20 % en moles.
5. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente c) entra en el producto de esterificación en del 20 al 60 % en moles.
- 25 6. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente d) entra en el producto de esterificación en del 2 al 40 % en moles.
7. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** 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.
- 30 8. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el ácido graso o el derivado de ácido graso b) se selecciona del grupo que está constituido por aceite de ricino, polihidroxiácidos 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 petroselínico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α -y γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.
- 35 9. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el poliéteralcohol d) se selecciona del grupo de los productos de reacción de glicerina, trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol y mezclas de los mismos con un óxido de alquileno, así como polietilenglicol (PEG).
- 45 10. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el poliéteralcohol d) está compuesto del producto de reacción de glicerina con óxido de etileno.
11. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el poliéteralcohol d) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno.
- 50 12. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el poliéteralcohol d) presenta un índice de OH en el intervalo de 1250 a 100 mg KOH/g.
13. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 9 u 11 a 12, en el que el poliéteralcohol d) está compuesto del producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno, y en el que el índice de OH del poliéteralcohol d) se

encuentra en el intervalo de 500 a 650 mg KOH/g.

14. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que se usa un poliéteralcohol d) con una funcionalidad mayor de 2, preparado mediante alcoxilación de un polioli e) con una funcionalidad mayor o igual a 3.

15. Poliésterol según una de las reivindicaciones 1 a 14 con una funcionalidad promedio mayor o igual a 2.

5 16. Procedimiento para la preparación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de

A. di- y/o poliisocianatos orgánicos y/u orgánicos modificados con

B. los poliésteres especiales de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15,

C. dado el caso otros poliésteres,

D. dado el caso poliéteroles y/u otros compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos y

10 E. dado el caso agentes de alargamiento de cadena y/o agentes de reticulación,

F. uno o varios agentes expansores,

G. catalizadores, así como

H. dado el caso otros coadyuvantes y/o aditivos y

I. dado el caso al menos un agente ignífugo.

15 17. Espuma dura de poliuretano o espuma dura de poliisocianurato que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16.

18. Uso de poliésteres de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15 para la preparación de espumas duras de poliuretano o espumas duras de poliisocianurato.