

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 739**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/183** (2006.01)

**C08G 63/66** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2010 E 10711844 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015 EP 2417181**

54 Título: **Poliesterpolioles de ácido tereftálico y oligo óxidos de alquileo**

30 Prioridad:

**09.04.2009 EP 09005229**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.08.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NEFZGER, HARTMUT;  
BAUER, ERIKA;  
KÜNZEL, UWE;  
SCHLOSSMACHER, JÜRGEN y  
BRASSAT, LUTZ**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

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

**ES 2 543 739 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Poliesterpolioles de ácido tereftálico y oligo óxidos de alquileno

La presente invención se refiere a poliesterpolioles de ácido tereftálico y oligo óxidos de alquileno, a un procedimiento para su producción, así como a su uso para la producción de espumas rígidas de PUR/PIR.

5 Las espumas rígidas de PUR/PIR se producen en la actualidad principalmente a base de poliesterpolioles, dado que éstos influyen positivamente en la capacidad piroretardante de las espumas rígidas de PUR/PIR y la conductividad térmica. En la producción de los poliesterpolioles se usan como materias primas sobre todo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido/anhídrido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Además de los poliesterpolioles se añaden ocasionalmente también polieterpolioles, para mejorar el comportamiento de solubilidad de pentanos frente a los poliesterpolioles o reducir la fragilidad de las espumas rígidas de PUR/PIR que contienen isocianurato.

10 El documento US 4.039.487 describe en este contexto poliesterpolioles, que pueden obtenerse a partir de polietilenglicoles con pesos equivalentes de 75 a 225 g/mol y ácidos policarboxílicos aromáticos. No se toma en consideración el uso conjunto proporcional de ácidos policarboxílicos alifáticos.

15 El documento EP-A 1 834 974 está limitado de igual modo a ácidos policarboxílicos aromáticos, así como el documento US 5.003.027 además al procesamiento de los poliesterpolioles en un proceso RIM.

20 El documento WO-A 99/54380, si bien para la producción de poliesterpolioles da a conocer también el uso de ácidos dicarboxílicos alifáticos, utiliza sin embargo siempre politereftalatos de etilenglicol (PET) como fuente de ácido dicarboxílico aromático. Generalmente, en un procedimiento de este tipo, que se basa en material de reciclado, es desventajosa sin embargo su posible contaminación por materiales extraños, que deben eliminarse en parte de manera costosa.

El documento US 4.469.824 se basa asimismo en PET reciclado, proponiéndose ácido adípico como uno de los componentes de reacción adicionales.

25 No obstante, el uso de ácidos aromáticos, especialmente el uso de ácido tereftálico en la producción de poliesterpolioles puede llevar a que éstos se encuentren en forma sólida a temperatura ambiente y se dificulte por tanto su procesamiento en procesos técnicos.

En el estado de la técnica no se dan a conocer sin embargo instrucciones de operaciones concretas según las cuales sería posible producir, un poliesterpoliol que pueda producirse cumpliendo todos los parámetros de procesamiento importantes en el sector de las espumas rígidas de PUR/PIR.

30 Además muchas espumas rígidas de PUR/PIR convencionales a base de poliesterpolioles no muestran capacidad piroretardante suficiente, dado que por regla general sólo cumplen la clasificación de protección contra incendio B3 según la norma DIN 4102-1.

35 Por tanto era un objetivo de la presente invención proporcionar poliesterpolioles que con su uso en espumas rígidas de PUR/PIR lleven a una mejor capacidad piroretardante, especialmente a espumas rígidas de PUR/PIR que cumplan la clasificación de protección contra incendio B2 según la norma DIN 4102-1 y/o el ensayo SBI (norma DIN EN 13823).

Un objetivo adicional de la presente invención era proporcionar poliesterpolioles que pudieran procesarse fácilmente en procesos técnicos durante la producción de espumas rígidas de PUR/PIR y al mismo tiempo condujeran a una capacidad piroretardante mejorada.

40 El objetivo según la invención se consigue proporcionando un poliesterpoliol que se produce a partir de una mezcla que comprende

(A) ácido tereftálico, dado el caso en forma de éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

(B) oligoetilenglicol de fórmula H-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH con una cantidad numérica media de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,0 y 9,0, y

45 (C) al menos un ácido dicarboxílico alifático seleccionado del grupo constituido por ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido omega-hidroxycaproico,

caracterizado porque el poliesterpoliol producido presenta una concentración de grupos éter en el intervalo entre 9,0 mol/kg de poliesterpoliol y 16 mol/kg de poliesterpoliol.

50 Un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido tereftálico es preferiblemente un éster seleccionado del grupo constituido por éster dimetílico del ácido tereftálico, éster dietílico del ácido tereftálico, éster di-n-butílico del ácido tereftálico y éster diisobutílico del ácido tereftálico.

En el sentido de la presente invención un compuesto de fórmula general H-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH con

- n = 1 presenta un grupo oxietileno y ningún grupo éter;  
 n = 2 presenta dos grupos oxietileno y un grupo éter;  
 n = 3 presenta tres grupos oxietileno y dos grupos éter;  
 n = 4 presenta cuatro grupos oxietileno y tres grupos éter;  
 5 n = 5 presenta cinco grupos oxietileno y cuatro grupos éter;  
 n = 6 presenta seis grupos oxietileno y cinco grupos éter;  
 n = 7 presenta siete grupos oxietileno y seis grupos éter;  
 n = 8 presenta ocho grupos oxietileno y siete grupos éter y  
 n = 9 presenta nueve grupos oxietileno y ocho grupos éter.
- 10 El componente (B) es preferiblemente una mezcla de distintos etilenglicoles oligoméricos, indicando el valor n la cantidad promedio de grupos oxietileno en el componente (B). De manera especialmente preferible el componente (B) contiene un oligómero con n = 2 inferior al 8 % en peso, de manera muy especialmente preferible inferior al 3 % en peso. Con ello, para el valor n también pueden deducirse valores no enteros tales como por ejemplo 3,1, 3,2 ó 3,24.
- 15 Preferiblemente los oligoetilenglicoles (B) presentan pesos moleculares promedios en número en el intervalo de 145 a 450 g/mol, de manera especialmente preferible en el intervalo de 150 a 250 g/mol.
- Preferiblemente el poliesterpoliol producido presenta una cantidad de grupos éter en el intervalo entre 9,1 mol/kg de poliesterpoliol y 13 mol/kg de poliesterpoliol.
- 20 La mezcla comprende al menos un ácido dicarboxílico alifático (C) seleccionado del grupo constituido por ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido omega-hidroxicaproico. De manera especialmente preferible la mezcla comprende al menos un ácido dicarboxílico alifático (C) seleccionado del grupo constituido por ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico.
- 25 Preferiblemente el componente (A) se encuentra en una cantidad del 10 al 40 % en peso, de manera especialmente preferible en una cantidad del 15 al 35 % en peso, con respecto a la cantidad total de la mezcla para la producción del poliesterpoliol según la invención.
- Preferiblemente el componente (B) se encuentra en una cantidad del 60 al 90 % en peso, de manera especialmente preferible en una cantidad del 55 al 85 % en peso, con respecto a la cantidad total de la mezcla para la producción del poliesterpoliol según la invención.
- 30 Preferiblemente el componente (C) se encuentra en una cantidad del 0 al 20 % en peso, de manera especialmente preferible del 2 a 20 % en peso, de manera sumamente preferible en una cantidad del 3 al 15 % en peso, de manera muy especialmente preferible en una cantidad del 5 al 14 % en peso, con respecto a la cantidad total de la mezcla para la producción del poliesterpoliol según la invención.
- 35 Se encontró sorprendentemente que el uso conjunto del componente (C) con la misma formulación por lo demás e índice de hidroxilo no modificado del poliesterpoliol provoca de manera ventajosa una viscosidad reducida del poliesterpoliol.
- Preferiblemente el poliesterpoliol presenta un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 mg de KOH/g y 400 mg de KOH/g, de manera especialmente preferible en el intervalo entre 110 mg de KOH/g y 220 mg de KOH/g, de manera muy especialmente preferible en el intervalo entre 150 mg de KOH/g y 200 mg de KOH/g.
- 40 El índice de OH se determina llevando a reacción en una muestra del poliesterpoliol los grupos hidroxilo terminales en primer lugar con un exceso definido de un anhídrido, por ejemplo anhídrido de ácido acético, hidrolizando el anhídrido en exceso y determinando el contenido en grupos carboxilo libres mediante valoración directa con una base fuerte, por ejemplo hidróxido de sodio. La diferencia de los grupos carboxilo introducidos en forma de anhídrido y los grupos carboxilo hallados experimentalmente es una medida de la cantidad de grupos hidroxilo de la muestra.
- 45 Siempre que este valor se corrija en cuanto a la cantidad de los grupos carboxilo contenidos en la muestra original a consecuencia de la esterificación no completa, es decir en cuanto al índice de acidez, se obtiene el índice de OH. La mayoría de las valoraciones realizadas con hidróxido de sodio se convierten a este respecto en la cantidad equivalente de hidróxido de potasio, de modo que los índices de acidez y de hidroxilo presentan la magnitud g de KOH/kg. Entre el índice de hidroxilo (OH#) y el peso molecular numérico medio (M) existe a este respecto la siguiente relación aritmética:  $M = (56100 * F) / OH\#$ . F significa en este caso la funcionalidad numérica media y puede deducirse a partir de la formulación con una buena aproximación. El método para la determinación del índice de OH se describe por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/2 Makromolekulare Stoffe, página 17, Georg Thieme Verlag; Stuttgart 1963.
- 50 Las masas moleculares de los poliesterpolioles según la invención se encuentran preferiblemente en el intervalo de 280 a 1120 Da, de manera especialmente preferible de 510 a 1020 Da, de manera muy especialmente preferible de 560 a 750 Da.
- 55

Preferiblemente, el poliesterpoliol según la invención presenta un índice de acidez en el intervalo de 0,1 mg de KOH/g a 4 mg de KOH/g, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,2 mg de KOH/g a 2,8 mg de KOH/g.

5 El método para la determinación del índice de acidez se describe por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/2 Makromolekulare Stoffe, página 17 y siguientes, Georg Thieme Verlag; Stuttgart 1963.

Preferiblemente el poliesterpoliol según la invención presenta una viscosidad medida según la norma DIN 53019 en el intervalo entre 800 mPas y 4500 mPas, de manera especialmente preferible en el intervalo entre 1000 mPas y 3000 mPas, a 25 °C.

10 Preferiblemente el oligoetilenglicol (B) presenta una cantidad numérica media de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,1 y 9, de manera especialmente preferible en el intervalo entre 3,5 y 8.

Preferiblemente el poliesterpoliol presenta un punto de fusión en el intervalo entre -40 °C y 25 °C, de manera especialmente preferible en el intervalo entre -20 y 23 °C.

15 Preferiblemente el poliesterpoliol según la invención se produce a partir de una mezcla que comprende ácido tereftálico (A) y oligoetilenglicol (B) de fórmula  $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$  con una cantidad numérica media de grupos oxietileno n en el intervalo de 3,0 a 9,0, y al menos un ácido dicarboxílico alifático (C) seleccionado del grupo constituido por ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico.

20 Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de los poliesterpolioles según la invención, en el que se hacen reaccionar los componentes (A) y (B) preferiblemente en presencia de un catalizador seleccionado del grupo constituido por sales de estaño (II) y tetraalcoxilatos de titanio a una temperatura en el intervalo entre 160 °C y 240 °C y a una presión en el intervalo entre 0,1 y 101,3 kPa durante un tiempo en el intervalo entre 7 y 100 horas.

25 Para la producción de los poliesterpolioles según la invención pueden usarse todos los catalizadores conocidos por el experto. Se usan preferiblemente cloruro de estaño (II) y tetraalcoxilato de titanio. Se prefiere especialmente el uso de dicloruro de estaño dihidratado en proporciones de 20 a 200 ppm, de manera muy especialmente preferible de 45 de 80 ppm, con respecto a todos los componentes utilizados.

La reacción de los componentes para la producción del poliesterpoliol según la invención tiene lugar preferiblemente en sustancia.

30 Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de una espuma de PUR, o de PUR/PIR que comprende las etapas de

- a) hacer reaccionar al menos un poliesterpoliol según la invención con
- b) al menos un componente que contiene poliisocianato,
- c) al menos un agente expansivo,
- d) al menos uno o varios catalizadores,
- 35 e) dado el caso al menos un agente ignífugo y/o adyuvantes y aditivos adicionales
- f) dado el caso al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato.

40 Como componente que contiene poliisocianato se tienen en cuenta di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y especialmente aromáticos habituales. Se usan preferiblemente diisocianato de toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI) y especialmente mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno-polimetileno (polímero MDI). Los isocianatos pueden también estar modificados, por ejemplo mediante la incorporación de grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y especialmente grupos uretano. Para la producción de espumas rígidas de poliuretano se utiliza especialmente el polímero MDI. La formación de isocianurato tiene lugar en el estado de la técnica prácticamente de manera exclusiva durante la reacción de formación de espuma y lleva a espumas de PUR/PIR piroretardantes, que se utilizan preferiblemente

45 en espumas rígidas técnicas, por ejemplo en la construcción como placas aislantes, elementos sándwich y carrocerías para vehículos pesados.

Como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, es decir con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato pueden utilizarse en general compuestos que se describen en general a continuación.

50 Como compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato se tienen en cuenta especialmente aquéllos que portan en la molécula dos o más grupos reactivos, seleccionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos  $NH_2$  y grupos CH ácidos, tales como por ejemplo grupos  $\beta$ -diceto. Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano producidas preferiblemente según el procedimiento según la invención se utilizan especialmente compuestos con 2 a 8 grupos OH. Preferiblemente se utilizan polieterpolioles y/o poliesterpolioles. En

55 la producción de espumas rígidas de poliuretano el índice de hidroxilo de los polieterpolioles y/o poliesterpolioles

usados asciende preferiblemente a de 25 a 850 mg de KOH/g, de manera especialmente preferible de 25 a 450 mg de KOH/g, los pesos moleculares son preferiblemente superiores a 400 g/mol. Preferiblemente el componente (f) contiene polieterepolioles que se producen según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos, tales como hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos, tales como metilato de sodio, metilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio como catalizadores y con la adición de al menos una molécula iniciadora que contiene unidos de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 6 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, tales como pentacloruro de antimonio, eterato-fluoruro de boro entre otros o tierra decolorante como catalizadores a partir de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Además, la producción de los polieterepolioles puede tener lugar por medio de catálisis de cianuro de metal doble, siendo posible en este caso también una ejecución continua.

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 preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, alternando unos con otros o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluendiamina, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3,-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina así como otros alcoholes di- o polihidroxilados, que por su parte pueden ser también oligoeterpolioles o amina mono- o polivalentes.

También el componente (f) puede contener dado el caso poliesterpolioles, alargadores de cadena y/o agentes de reticulación. Como alargadores de cadena y/o agentes de reticulación se utilizan especialmente aminas y alcoholes bi- o trifuncionales, especialmente dioles y/o trioles con pesos moleculares inferiores a 400 g/mol, preferiblemente de 60 a 300. Preferiblemente, como compuesto (f) se utilizan polieterepolioles y/o poliesterpolioles con un índice de hidroxilo mayor de 160, de manera especialmente preferible mayor de 200 mg de KOH/g y de manera especialmente preferible de una funcionalidad entre 2,9 y 8. De manera especialmente preferible como compuestos (f) reactivos frente a isocianatos se utilizan polieterepolioles, que presentan un peso equivalente, es decir peso molecular dividido entre la funcionalidad, inferior a 400 g/mol, preferiblemente inferior a 200 g/mol. El compuesto (f) se encuentra en general en forma líquida.

Como componente de agente expansivo (c) se utilizan preferiblemente hidrocarburos. Éstos pueden utilizarse mezclados con agua y/o agentes expansivos físicos adicionales. Por ellos se entienden compuestos, que están disueltos o emulsionados en las sustancias utilizadas de la producción de poliuretano y que se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano. A este respecto se trata por ejemplo de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, y otros compuestos, tales como por ejemplo alcanos perfluorados, tales como perfluorohexano, hidrocarburos fluoroclorados, así como éteres, ésteres, cetonas y/o acetales.

El componente de agente expansivo (c) se utiliza preferiblemente en una cantidad del 2 al 45 % en peso, preferiblemente del 4 al 30 % en peso, de manera especialmente preferible del 5 al 20 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (f). En una forma de realización preferida la mezcla de agente expansivo (c) contiene hidrocarburos, especialmente n-pentano y/o ciclopentano y agua. Hidrocarburos especialmente preferibles son n-pentano, ciclopentano, iso-pentano y/o mezclas de los isómeros. Especialmente, como agente expansivo (c) se usan ciclopentano y/o n-pentano.

Como catalizadores (d) para la producción de espumas de poliuretano o poliisocianurato se utilizan los catalizadores para la formación de poliuretano o poliisocianurato habituales y conocidos, por ejemplo compuestos orgánicos de estaño, tales como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, laurato de dibutilestaño y/o aminas fuertemente básicas tales como 2,2,2-diazabicyclooctano, trietilamina o preferiblemente trietilendiamina, N,N-dimetilciclohexilamina o bis(N,N-dimetilaminoetil)éter, así como para la catálisis de la reacción de PIR, acetato de potasio, octoato de potasio y sales de amonio cuaternario alifáticas.

Los catalizadores se utilizan preferiblemente en una cantidad del 0,05 al 3 % en peso, preferiblemente del 0,06 al 2 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes.

La reacción de los componentes mencionados anteriormente tiene lugar dado el caso en presencia de (e) aditivos, tales como por ejemplo agentes ignífugos, cargas, reguladores celulares, estabilizadores de espuma, compuestos tensoactivos y/o estabilizadores frente a la degradación o alteración oxidativa, térmica o microbiana, preferiblemente agentes ignífugos y/o estabilizadores de espuma. Como estabilizadores de espuma se designan sustancias que fomentan la formación de una estructura celular regular durante la formación de espuma. Por ejemplo se mencionan: estabilizadores de espuma que contienen silicona, tales como polímeros mixtos de siloxano-oxalquileo y otros organopolisiloxanos, también productos de alcoxilación de alcoholes grasos, oxoalcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquilfenoles, alquilresoles, alquilresorcina, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A alquilado, poli(alcohol vinílico), así como además productos de alcoxilación de productos de condensación a partir de formaldehído y alquilfenoles, formaldehído y dialquilfenoles, formaldehído y alquilresoles, formaldehído y alquilresorcina, formaldehído y anilina, formaldehído y toluidina, formaldehído y naftol, formaldehído y alquilnaftol así como formaldehído y bisfenol A. Como reactivos de alcoxilación pueden usarse por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, poli-THF así como homólogos superiores.

Como agente ignífugo pueden usarse en general los agentes ignífugos conocidos por el estado de la técnica. Agentes ignífugos adecuados son por ejemplo éteres bromados (por ejemplo Ixol® B251), 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-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo), fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y etilendifosfato de tetraquis-(2-cloroetilo). Además de los fosfatos sustituidos con halógeno ya mencionados pueden usarse también agentes ignífugos inorgánicos, tales como fósforo rojo, preparados que contienen fósforo rojo, óxido de aluminio hidratado, trióxido de antimonio, polifosfato de amonio y sulfato de calcio o derivados de ácido cianúrico, 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 para la ignifugación de las espumas rígidas de PUR o PUR/PIR. Como agentes ignífugos libres de halógeno líquidos adicionales pueden usarse etanofosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) y otros. Los agentes ignífugos se usan en el contexto de la presente invención preferiblemente en una cantidad del 0 al 30 % en peso, de manera especialmente preferible del 2 al 25 % en peso, especialmente del 2,5 al 3,5 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (b) a (e).

Más detalles sobre los materiales de partida mencionados anteriormente y otros pueden extraerse de la bibliografía técnica, por ejemplo Kunststoffhandbuch, volumen VII, Polyuretane, Carl Hanser Verlag Múnich Viena, 1ª, 2ª y 3ª edición 1966, 1983 y 1993.

Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano se llevan a reacción los poliisocianatos (b) y los componentes (a) y dado el caso (f) en tales cantidades que el índice de isocianato de la espuma ascienda a de 90 a 600, preferiblemente de 150 a 500, de manera especialmente preferible de 180 a 450.

Las espumas rígidas de poliuretano pueden producirse de manera discontinua o continua con ayuda de procedimientos conocidos. El experto conoce entre otros la producción de espuma en bloque (de manera continua y discontinua), el uso en sistemas monocomponentes (de manera discontinua) y en espuma moldeada de aislamiento (de manera discontinua). La invención descrita en el presente documento se refiere a todos los procedimientos, preferiblemente sin embargo al procedimiento de cinta transportadora doble continuo, pudiendo usarse como capas superficiales materiales flexibles y/o rígidos.

Las espumas rígidas de poliuretano según la invención presentan preferiblemente una estructura de célula cerrada superior al 90 %, de manera especialmente preferible superior al 95%.

Preferiblemente, las espumas de PUR, o PUR/PIR según la invención presentan una densidad de 28 g/m<sup>3</sup> a 300 g/m<sup>3</sup>, de manera especialmente preferible de 30 g/m<sup>3</sup> a 50 g/m<sup>3</sup>.

La utilización de las espumas rígidas de poliuretano según la invención tiene lugar especialmente para el aislamiento térmico, por ejemplo de aparatos de refrigeración, recipientes o edificios, por ejemplo en forma de tubos aislados, elementos sándwich, placas aislantes o aparatos de refrigeración.

Como poliuretanos en el sentido de la presente solicitud de patente se entienden también aductos de isocianato poliméricos, que además de grupos uretano contienen también grupos adicionales, tal como los que se generan por ejemplo mediante reacción del grupo isocianato consigo mismo, por ejemplo grupos isocianurato, o aquéllos que se generan mediante reacción de los grupos isocianato con otros grupos como con grupos hidroxilo, encontrándose los grupos mencionados en la mayoría de los casos en el polímero junto con los grupos uretano.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de poliesterpolioles que se producen según el procedimiento descrito anteriormente, para la producción de poliuretano. El poliuretano es un material polifacético que puede aplicarse en muchos campos. Debido a la gran variedad de materias primas que pueden usarse, pueden producirse productos con las más diversas propiedades, por ejemplo espumas rígidas para el aislamiento, espumas blandas en bloque para colchones, espumas blandas de moldeo para asientos de automóvil y cojines, espumas acústicas para insonorización, espumas termoplásticas, espumas para calzado o espumas microcelulares, pero también como sistemas de colada compactos y poliuretanos termoplásticos.

A continuación se explica la invención por medio de ejemplos.

### Ejemplos

Lista de las materias primas usadas en los ejemplos

|    |                                   |   |
|----|-----------------------------------|---|
| 50 | Ácido glutárico técnico           | de la empresa Lanxess; masa molecular aprox. 134 Da |
|    | Ácido tereftálico                 | Interquisa  |
|    | Anhídrido de ácido ftálico (PSA): | PSA técnico de la empresa Lanxess                   |
|    | PEG 200                           | empresa BASF  |
|    | PEG 180                           | empresa Ineos                                       |
|    | Etilenglicol (EG):                | EG de la empresa Ineos                              |
| 55 | Cloruro de estaño II dihidratado  | empresa Aldrich                                     |
|    | Tetrabutolato de titanio          | empresa Aldrich                                     |

Aparatos usados:

Viscosímetro: MCR 51 de la empresa Anton Paar

Métodos de análisis usados:

Índice de hidroxilo: según Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/2 Makromolekulare Stoffe, página 17, Georg Thieme Verlag; Stuttgart 1963.

5 Índice de acidez: según Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, volumen XIV/2 Makromolekulare Stoffe, página 17 y siguientes, Georg Thieme Verlag; Stuttgart 1963

**A) Preparación de los poliesterpolioles**

**10 Ejemplo 1 (según la invención):**

En un matraz de 4 bocas de 4 litros, equipado con manto calefactor, agitador mecánico, termómetro interno, columna de relleno de 40 cm, cabeza de columna, condensador intensivo descendente, así como bomba de vacío de membrana se colocaron previamente 2280 g (11,4 mol) de PEG 200 bajo atmósfera de nitrógeno a 100 °C. En el transcurso de aproximadamente 5 minutos se mezclaron 732 g (4,41 mol) de ácido tereftálico y se le añadieron 83 mg de dicloruro de estaño dihidratado. Se calentó durante 2 horas hasta 230 °C, separándose mediante destilación el agua y desapareciendo la turbidez de la mezcla de reacción. Entonces se añadieron 314 g (2,34 mol) de ácido glutárico técnico y se calentó durante otros 90 minutos hasta 230 °C. Después se añadieron otros 83 mg de dicloruro de estaño dihidratado y se aplicó vacío, por último 30 mbar. En estas condiciones se dejó condensar otras 5,5 horas. Se enfrió y se determinaron las siguientes propiedades:

**20 Análisis del poliéster:**

Índice de hidroxilo: 160 mg de KOH/g  
 Índice de acidez: 2,0 mg de KOH/g  
 Viscosidad: 1620 mPas (25 °C), 310 mPas (50 °C), 110 mPas (75 °C)

Tabla 1: Composición y propiedades de poliesterpolioles según la invención y no según la invención

| Ejemplo:   |                   | 1    | 2    | 3(C)  | 4(C)   | 5(C)   | 6(C)   | 7(C)   | 8     | 9(C)  |
|--|-------------------|------|------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Ácido tereftálico  | [g]               | 732  | 999  | 1052  | 1204   | 1112   | 1052   | 887    | 2465  |       |
| PEG 200  | [g]               | 2280 |      | 2176  | 1341   | 1499   | 1302   | 967    | 5263  | 2191  |
| PEG 180  | [g]               |      | 2041 |       |        |        |        |        |       |       |
| Ácido glutárico técnico  | [g]               | 314  | 160  |       | 325    | 333    | 505    |        | 919   | 104   |
| Etilenglicol   | [g]               |      |      |       | 471    | 387    | 505    | 644    | 552   |       |
| PSA  | [g]               |      |      |       |        |        |        | 791    |       | 834   |
| Dicloruro de estaño dihidratado                                      | [mg]              | 160  | 160  | 160   |        |        |        |        |       | 64    |
| Tetrabutolato de titanio   | [mg]              |      |      |       | 235    | 235    | 235    | 235    | 610   |       |
| Índice de hidroxilo  | [mg de KOH/g]     | 160  | 159  | 159,7 | 160    | 160    | 160    | 155,5  | 162,7 | 159,9 |
| Índice de acidez   | [mg de KOH/g]     | 2,0  | 1,9  | 0,2   | 0,2    | 0,2    | 0,3    | 0,4    | 1,5   | 0,5   |
| Viscosidad, 25 °C  | [mPas]            | 1620 | 3510 | 2750  | sólido | sólido | sólido | sólido | 3030  | 1960  |
| Porcentaje de ácido tereftálico con respecto a todos los componentes | [% en peso]       | 22,0 | 31,2 | 32,6  | 35,9   | 33,4   | 31,3   | 27,0   | 28,2  | 0     |
| Porcentaje de grupos éter de oligoetilenglicol                       | [mol/kg de éster] | 11,6 | 10,4 | 11,4  | 7,0    | 7,8    | 6,8    | 5,1    | 9,8   | 11,5  |
| Porcentaje de etilenglicol   | [% en peso]       | 0    | 0    | 0     | 14,1   | 11,6   | 15,0   | 19,6   | 6,3   | 0     |
| Porcentaje de PSA  | [% en peso]       | 0    | 0    | 0     | 0      | 0      | 0      | 24,0   | 0     | 26,6  |
| C = Ejemplo de comparación   |                   |      |      |       |        |        |        |        |       |       |

25 El ejemplo 3(C) no es según la invención porque para la producción no se usa ningún componente (C) (en este caso en los ejemplos: ácido glutárico técnico). El ejemplo 4(C) no es según la invención, porque el porcentaje de los grupos éter de oligoetilenglicoles se encuentran por debajo de 9 mol/kg de éster y porque el porcentaje de componentes que no son (A), (B) ni (C), se encuentra por encima del 10 % en peso, en el caso concreto se utiliza el 14,1 % en peso de etilenglicol. Lo mismo sirve para los ejemplos 5(C), 6(C) y 7(C). Además, la tabla 1 muestra que

30

los poliesterpolioles 4(C), 5(C), 6(C) y 7(C) no según la invención a temperatura ambiente se encuentran de manera desventajosa en estado sólido, mientras que los poliesterpolioles 1, 2, 3 y 8 según la invención son líquidos de manera ventajosa. Si bien 9(C) satisface este criterio, no contiene sin embargo ácido tereftálico, lo que resulta por lo demás desventajoso en el comportamiento frente al fuego.

5 **Materias primas para espumas rígidas de PUR/PIR:**

a.) Poliéster de los ejemplos 1, 2, 3, 8, 9(C)

Aditivos para espumas, compuestos por b.) - d.):

- b.) Agente reticulante de la empresa Evonik
- c.) Tegostab, estabilizador de la empresa Evonik
- 10 d.) DMCHA, N,N-dimetilciclohexilamina de la empresa Rheinchemie
- e.) TCPP, fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) de la empresa Lanxess
- f.) n-Pentano, empresa Kraemer & Martin
- g.) Agua, desmineralizada
- h.) Activador: Desmorapid VP.PU 1792, empresa Bayer MaterialScience
- 15 i.) Desmodur VP.PU 44V40L, poliisocianato de la empresa Bayer MaterialScience

Tabla 2: Composición y propiedades de espumas de PUR/PIR a base de poliesterpoliol según la invención y no según la invención

| Ejemplo  |                      | 10   | 11   | 12   | 13   | 14(C) | 15   | 16(C) |
|--|----------------------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| Poliol del ej. 2   | [g]                  | 90,0 |      | 90,0 |      |       |      |       |
| Poliol del ej. 1   | [g]                  |      | 90,0 |      | 90,0 |       |      |       |
| Poliol del ej. 3(C)                                      | [g]                  |      |      |      |      | 90,0  |      |       |
| Poliol del ej. 8   | [g]                  |      |      |      |      |       | 91,0 |       |
| Poliol del ej. 9(C)                                      | [g]                  |      |      |      |      |       |      | 96,0  |
| Aditivos para espumas                                    | [g]                  | 2,4  | 2,4  | 12,3 | 12,3 | 12,3  | 2,4  | 12,3  |
| TCPP   | [g]                  | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0 | 15,0  | 15,0 | 15,0  |
| Agua   | [g]                  | 1,1  | 1,1  | 1,1  | 1,1  | 1,1   | 1,2  | 1,1   |
| Desmorapid 1792  | [g]                  | 2,6  | 2,6  | 2,5  | 2,5  | 2,5   | 2,6  | 2,5   |
| n-Pentano  | [g]                  | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 17,0  | 17,0 | 18,0  |
| Desmodur 44V40 L   | [g]                  | 200  | 200  | 200  | 200  | 200   | 200  | 200   |
| Índice   |                      | 354  | 352  | 239  | 239  | 239   | 340  | 232   |
| Propiedades:   |                      |      |      |      |      |       |      |       |
| Densidad aparente del núcleo hallada                     | [kg/m <sup>3</sup> ] | 34,1 | 33,7 | 34,0 | 34,1 | 34,7  | 33,3 | 33,3  |
| Tiempo de curado   | [s]                  | 43   | 40   | 28   | 27   | 24    | 44   | 27    |
| Tiempo libre de pegajosidad                              | [s]                  | 90   | 68   | 55   | 40   | 35    | 90   | 40    |
| Adherencia tras 24 horas                                 | [nota]               | 1    | 2    | 1-2  | 1    | 1     | 2    | 1     |
| Clasificación KBT  |                      | B2   | B2   | B2   | B2   | B2    | B2   | B2    |
| Ø Altura de la llama                                     | [mm]                 | 115  | 105  | 120  | 123  | 120   | 115  | 154   |
| Estabilidad dimensional:<br>Almacenamiento 24 h a -22 °C | [%, dirección x]     | -0,1 | 0,1  | 0,1  | -0,3 | 0,0   | -0,1 | -0,1  |
|  | [%, dirección y]     | -0,1 | 0,0  | -0,2 | -0,1 | -0,2  | -0,1 | 0,0   |
|  | [%, dirección z]     | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,1  | 0,1   | 0,0  | 0,0   |
| Estabilidad dimensional:<br>Almacenamiento 24 h a 80 °C  | [%, dirección x]     | -0,1 | -0,1 | 0,1  | -0,3 | 0,3   | -0,7 | -0,6  |
|  | [%, dirección y]     | 0,0  | 0,4  | 0,4  | 0,3  | -0,1  | -0,3 | -0,4  |
|  | [%, dirección z]     | -0,5 | -0,5 | 0,0  | -0,4 | -0,1  | -0,6 | -0,3  |

20 Índice designa la razón molar de todos los grupos isocianato con respecto a todos los átomos de hidrógeno activos Zerewitinoff.

Se pesan en un vaso de cartón todas las materias primas de la formulación de espuma rígida a escala de laboratorio a excepción del componente de poliisocianato, se templan a 23 °C, se mezclan por medio de un mezclador de laboratorio Pendraulik (por ejemplo de tipo LM-34 de la empresa Pendraulik) y se añade dado el caso agente expansivo volatilizado (pentano). A continuación se añadió con agitación el componente de poliisocianato  
25 (igualmente templado hasta 23 °C) a la mezcla de polioliol, se mezcló éste intensamente y se coló la mezcla de reacción en moldes de madera revestidos con papel. Durante el proceso de formación de espuma se determinaron el tiempo de curado y el tiempo libre de pegajosidad. Tras 24 horas, se cortaron a partir de la pieza en bruto de espuma probetas de ensayo en forma de dado de 9 cm de longitud de arista.

Se determinaron las siguientes propiedades:

30 Estabilidad dimensional: se determina, determinándose el cambio dimensional de probetas de ensayo en



## ES 2 543 739 T3

|    |                              |  |
|----|------------------------------|--|
|    |                              | forma de dato después de un almacenamiento en cada caso de 24 horas a -22 °C y +80 °C. Las espumas según la invención presentan para cada dirección espacial variaciones de longitud relativa de como máximo el 1 % (absoluto).  |
| 5  | Densidad aparente del núcleo | se determina a partir del volumen y el peso de una probeta de ensayo en forma de dado cortada.   |
|    | KBT:                         | ensayo del pequeño quemador según la norma DIN 4102-1. Las espumas rígidas según la invención logran la clasificación de protección contra incendio B2.  |
| 10 | Adherencia:                  | se determina retirándose de la espuma las bandas de papel a mano. La valoración de la adherencia tiene lugar en el intervalo de 1 (muy buena) a 6 (insuficiente), significando la valoración 1 que el papel no puede desprenderse de la espuma y se rompe, mientras que en 6 no se encuentra ninguna adherencia de papel y espuma. |
| 15 | Tiempo de curado:            | se determina sumergiendo una varilla de madera en la masa fundida polimérica de reacción y sacándola de nuevo. Caracteriza el momento a partir del cual se endurece la masa fundida polimérica.  |
|    | Tiempo libre de pegajosidad: | caracteriza la consistencia de la superficie de la espuma. Se determina tocándose ligeramente la espuma que ya no asciende por medio de una varilla de madera. El momento, a partir del cual ya no se produce un pegado, se denomina tiempo libre de pegajosidad.  |
| 20 |                              | La tabla 2 muestra que todas las espumas según la invención alcanzan la clasificación de protección contra incendio B2, mientras que la espuma 16(C) fracasa en este caso, aunque está dotada de la misma cantidad de agente ignífugo TCPP.  |

**REIVINDICACIONES**

1. Poliesterpoliol con una concentración de grupos éter en el intervalo entre 9,0 mol/kg de poliesterpoliol y 16 mol/kg de poliesterpoliol, que se produce a partir de una mezcla que comprende
  - (A) ácido tereftálico, (A)
  - (B) oligoetilenglicol de fórmula  $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$  con una cantidad numérica media de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,0 y 9,0, y
  - (C) al menos un ácido dicarboxílico alifático seleccionado del grupo constituido por ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico y ácido omega-hidroxicaproico.
- 5
- 10 2. Poliesterpoliol según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente (A) se encuentra en una cantidad del 10 al 40 % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla.
3. Poliesterpoliol según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente (B) se encuentra en una cantidad del 90 al 60 % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla.
- 15 4. Poliesterpoliol según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente (C) se encuentra en una cantidad del 2 al 20 % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla.
5. Poliesterpoliol según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el poliesterpoliol presenta un índice de hidroxilo en el intervalo entre 100 mg de KOH/g y 400 mg de KOH/g.
6. Poliesterpoliol según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el poliesterpoliol presenta una viscosidad medida según la norma DIN 53019 en el intervalo entre 800 mPas y 4500 mPas a 25 °C.
- 20 7. Poliesterpoliol según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el oligoetilenglicol (B) presenta una cantidad numérica media de grupos oxietileno n en el intervalo entre 3,1 y 9.
8. Poliesterpoliol según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el poliesterpoliol presenta punto de fusión en el intervalo entre -40 °C y 25 °C.
- 25 9. Procedimiento para la producción de poliesterpolioles según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** los componentes (A), (B) y (C) se hacen reaccionar en presencia de un catalizador seleccionado del grupo constituido por sales de estaño (II) y tetraalcoxilatos de titanio a una temperatura en el intervalo entre 160 °C y 240 °C y a una presión en el intervalo entre 0,1 y 101,3 kPa durante un tiempo en el intervalo entre 7 y 100 horas.
- 30 10. Usos de un poliesterpoliol según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de una espuma de PUR, o de PUR/PIR.
11. Procedimiento para la producción de una espuma de PUR, o de PUR/PIR que comprende las etapas de
  - a) hacer reaccionar al menos un poliesterpoliol según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 con
  - b) al menos un componente que contiene poliisocianato,
  - c) al menos un agente expansivo,
  - d) al menos uno o varios catalizadores,
  - e) dado el caso al menos un agente ignífugo y/o adyuvantes y aditivos adicionales
  - f) dado el caso al menos un compuesto con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato.
- 35
12. Espuma de PUR o PUR/PIR que puede obtenerse según el procedimiento según la reivindicación 11.
- 40 13. Uso de una espuma de PUR o de PUR/PIR que puede obtenerse según el procedimiento según la reivindicación 11 para la producción de tubos aislados, elementos sándwich, placas aislantes o aparatos de refrigeración.