

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 313**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/00** (2006.01)

**C08G 65/00** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08G 63/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2013 PCT/EP2013/050532**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110512**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2013 E 13700223 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2807199**

54 Título: **Polioles de poliéster y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**23.01.2012 EP 12152140**

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

**16.05.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KUNST, ANDREAS;  
ELING, BEREND y  
KÖNIG, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

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

ES 2 612 313 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

Poliolos de poliéster y procedimiento para su producción

La presente invención se relaciona con nuevos poliolos de poliéster, así como un procedimiento para su producción.

5 Como poliolos de poliéster se designan aquellos tipos de polioliol, en los que hay tanto unidades poliéter como también unidades poliéster en una cadena molecular. Se emplean entre otros como materia prima para la producción de materiales de poliuretano. Fundamentalmente se conocen diversos procedimientos para obtener poliolos de poliéster. A continuación, se citan algunos documentos relevantes: la US 6 753 402 describe la fijación catalítica de óxidos de alquileo a poliésteres con empleo de catalizadores DMC. La US 5 319 006, la US 5 436 313 así como la US 5 696 225 describen la policondensación de poliéteres con ácidos dicarboxílicos o anhídridos dicarboxílicos con empleo de catalizadores de policondensación. La US 6 569 352 describe un procedimiento en dos etapas, en el que primero se hacen reaccionar poliolos con anhídridos cíclicos y en otro paso se lleva a cabo la fijación de los óxidos de alquileo.

15 En los documentos US 20070265367, US 5 032 671 así como en el Journal of Applied Polymer Science, año 2007, entrega 103, págs. 417-424 se describe la copolimerización directa de anhídridos cíclicos y/o ésteres cíclicos con óxido de alquileo y alcoholes como iniciadores.

La US 20060211830 describe un procedimiento en dos etapas, en el que primero se hace reaccionar un éster carboxílico conteniendo grupos hidroxilo con óxido de alquileo. El producto de reacción se condensa a continuación en presencia de un catalizador de transesterificación.

20 La EP 1 923 417 B1 describe la reacción de compuestos H-funcionales con óxidos de alquileo en presencia de ésteres de ácido graso con ayuda de catalizadores básicos. En este contexto se alcoxila y transesterifica simultáneamente en el proceso, de forma que resulten poliésteres supuestamente homogéneos.

También cuando se ha descrito el empleo de ésteres de ácido graso o ácidos carboxílicos o ésteres carboxílicos o anhídridos carboxílicos como materia prima para la producción de poliolos de poliéster en los documentos arriba citados, sin embargo ninguno de los documentos describe que en el caso de una polimerización de apertura de anillo catalizada por bases de óxidos de alquileo además de ésteres de ácido graso pueden emplearse otras moléculas con funcionalidad éster o anhídrida ácida. Esto posibilita sin embargo la entrada a nuevas estructuras poliéster, que pueden modificarse aún más mediante la selección de las moléculas funcionales y adaptarse a los respectivos ámbitos de aplicación por ejemplo en el poliuretano.

30 En numerosas aplicaciones, por ejemplo, en el caso de los poliuretanos, que pueden producirse a partir de poliolos, como los poliolos de poliéster, son deseables propiedades hidrófobas. Estas conducen generalmente a una absorción de agua reducida y una resistencia mejorada a la hidrólisis, o sea a un comportamiento frente al envejecimiento mejorado del poliuretano. Además, los poliuretanos hidrófobamente modificados pueden tener una estructura superficial transformada, lo que puede exteriorizarse, por ejemplo, en una resistencia al deslizamiento mejorada o en una sensación más agradable al tocarlos (tacto mejorado). Una clara ventaja la brinda una absorción de agua reducida en revestimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros (en general en las aplicaciones "CASE" - Coatings, Adhesives, Sealants, Elastomers). En estas aplicaciones se establece con frecuencia la absorción máxima de agua del poliuretano bajo determinadas condiciones de ensayo, pues se sabe que los poliuretanos con una menor absorción de agua presentan en estas aplicaciones por lo general propiedades mejoradas. En formulaciones de espuma dura de poliuretano propulsadas con hidrocarburos son deseables poliolos hidrófobo, pues estos mejoran la compatibilidad entre el componente polioliol, el propelente, así como el componente isocianato, por lo que también se obtienen, para una proporción comparativamente alta de propelentes alifáticos o cicloalifáticos (n-pentano o ciclopentano) componentes polioliol homogéneos.

45 La literatura hasta ahora existente sobre el ámbito de la producción de poliolos de poliéster, como se incorpora por ejemplo en los documentos antes indicados, ofrece sin embargo hasta ahora ninguna solución satisfactoria del problema de cómo pueden producirse poliolos de poliéster con propiedades hidrófobas para un amplio rango de aplicaciones. Además, los procedimientos conocidos hasta ahora para la producción de poliolos de poliéster precisan generalmente un alto aporte de energía y son a menudo muy complejos, por ejemplo, porque se tiene que extraer el agua producida en la reacción (Stripping).

50 Se plantea, por consiguiente, el objeto de proporcionar, un procedimiento sencillo de implementar, lo más energéticamente eficiente posible, para la producción de poliolos de poliéster con propiedades hidrófobas para un amplio rango de aplicaciones. El procedimiento debería además proporcionar poliolos de poliéster lo más unitarios y homogéneos posible, que deberían ser apropiados para aplicaciones de poliuretano (PU). Debería ser posible emplear materias primas baratas.

Es objeto de la invención, por consiguiente, un procedimiento para la producción de un poliol de poliéster, donde se hace reaccionar una mezcla (A) de por lo menos compuesto activo según determinación Zerewitinoff i), al menos un compuesto ii), seleccionado del grupo que contiene anhídridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos, por lo menos un éster de ácido graso iiib) así como opcionalmente al menos un compuesto iv), seleccionado del grupo que contiene mono- y diésteres cíclicos, con ayuda de un catalizador nucleófilo y/o básico con por lo menos un óxido de alquileo v), donde el al menos un compuesto activo según determinación Zerewitinoff i) se selecciona del grupo de los compuestos hidroxil- y/o aminofuncionales con una funcionalidad en el rango entre 1 y 8, y donde el éster de ácido graso iiib) se selecciona del grupo que contiene ésteres de ácido graso, que no contengan ningún grupo hidroxílico, y mezclas de estos, donde el catalizador nucleófilo y/o básico se selecciona del grupo que contiene aminas terciarias.

Otros objetivos de la presente invención son también un poliol de poliéster, producible según el procedimiento conforme a la invención, así como el empleo de un poliol de poliéster producible por el procedimiento conforme a la invención para la producción de poliuretanos espumados y/ o compactos mediante reacción con un di- o poliisocianato, así como el empleo de un poliol de poliéster producible por el procedimiento conforme a la invención para la producción de espumas de poliisocianurato, y el empleo de un poliol de poliéster producible por el procedimiento conforme a la invención para la producción de poliuretanos compactos del sector de los revestimientos o adhesivos.

En un modo de operación preferido de la invención, se precarga en el recipiente de reacción la mezcla (A) junto con el catalizador básico y/o nucleófilo antes de la adición del al menos un óxido de alquileo iv).

El compuesto activo según determinación Zerewitinoff i) se selecciona del grupo de los compuestos hidroxil- y/o aminofuncionales con una funcionalidad en el rango entre 1 y 8.

El compuesto activo según determinación Zerewitinoff i) se selecciona preferentemente, en un modo de operación preferido, del grupo de los polialcoholes habitualmente usados o mono- así como poliaminas con funcionalidades en el rango entre 2 y 8 y/o sus productos de reacción con óxidos de alquileo como óxido de propileno o óxido de etileno, así como mezclas de estos. Para ejemplificar se citan en este punto agua, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4- butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritrol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol A, bisfenol F, 1,3,5-trihidroxibenzol, productos de condensación de formaldehído con fenol o melamina o urea, que porten grupos metilol, urea, biuret, bases de Mannich, almidón o derivados del almidón, amoniaco, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, etilendiamina, hexametilendiamina, anilina, todos los isómeros de diaminobenceno, diaminotolueno, así como diaminodifenilmetano.

El compuesto activo según determinación Zerewitinoff se selecciona preferentemente del grupo que contiene glicerina, propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, trimetilolpropano, sacarosa, sorbitol, pentaeritrol y bisfenol A, así como mezclas de estos. En un modo de operación del procedimiento conforme a la invención, el anhídrido cíclico ii) de un ácido dicarboxílico se selecciona del grupo que contiene a) anhídridos alquenilsuccínicos, b) anhídrido ftálico, c) anhídrido maleico, d) anhídrido succínico, así como e) anhídrido tetrahidroftálico y mezclas de estos.

Los anhídridos alquenilsuccínicos a) se seleccionan además preferentemente del grupo de los anhídridos succínicos sustituidos por cadenas alquílicas  $C_{12}$ - $C_{20}$ - y los anhídridos poli(isobutilen)succínicos con peso molecular entre 500 y 2000 g /mol. El al menos un anhídrido alquenilsuccínico a) se selecciona, en un modo de operación del procedimiento conforme a la invención, preferentemente del grupo que contiene anhídridos  $C_{18}$ - y/o  $C_{16}$ -alquenilsuccínicos, anhídrido poli(isobutilen)succínico y mezclas de estos.

El anhídrido cíclico ii) de un ácido dicarboxílico puede ser, en un modo de operación, también ácido itacoico.

En un modo de operación del procedimiento conforme a la invención, el por lo menos un óxido de alquileo v) se selecciona del grupo que contiene óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3- butileno, óxido de 1,2-penteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 1-tetradeceno, óxido de 1-hexadeceno, óxido de 1-octadeceno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, neododecanoato de epoxipropilo, glicidol, epiclorhidrina y mezclas de estos.

El óxido de alquileo v) se selecciona preferentemente del grupo de los óxidos de 1,2- butileno, propileno, etileno.

El término "éster de ácido graso" en el sentido del componente iiib) de la presente invención se refiere a mono-, di-, triésteres o poliésteres de ácidos grasos; los denominados triésteres de ácidos grasos se designan también como triglicéridos. Los triglicéridos son componentes principales de las grasas o aceites naturales, que pueden ser tanto

de origen vegetal como también animal. Los poliésteres de ácidos grasos son, en el sentido de la invención, polialcoholes poliesterificados con ácidos grasos.

Por consiguiente, el éster de ácido graso iib) se selecciona del grupo que contiene triglicéridos de ácido graso, ésteres alquílicos de ácido graso sin funcionalidades hidroxílicas.

- 5 El éster de ácido graso iib) se selecciona del grupo que contiene ésteres ácidos que no contengan ningún grupo hidroxílico.

En un modo de operación de la invención, el éster de ácido graso iib) se selecciona del grupo que contiene manteca de cacao, aceite de coco, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuate, aceite de avellana, aceite de nuez, aceite de linaza, aceite de cártamo, grasa de animal marino (aceite de ballena), manteca de cerdo, sebo de bovino, 10 grasa de oca, grasa láctea, aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de pepitas de uva, aceite de alcaravea negra, aceite de semillas de calabaza, aceite de maíz, aceite de germen de trigo, aceite de almendra, aceite de pistacho, aceite de hueso de albaricoque, aceite de nuez de Macadamia, aceite de aguacate, aceite de espinillo amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de prímula y aceite de rosa mosqueta.

- 15 En un modo de operación preferido, el éster de ácido graso iib) se selecciona del grupo que contiene aceite de ballena, sebo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de palma, así como mezclas de estos.

En un modo de operación, el éster de ácido graso iib) se selecciona preferentemente del grupo aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de girasol, éster alquílico de ácido graso C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>- saturado como por ejemplo 20 los ésteres alquílicos de los ácidos esteárico, oleico, linoleico o mezclas de estos. De manera totalmente preferente, el éster de ácido graso iib) se selecciona del grupo aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de palma y ésteres metílicos y/o etílicos de los ésteres de ácido graso citados preferentemente.

En un modo de operación del procedimiento conforme a la invención no hay compuesto iv).

En otro modo de operación del procedimiento conforme a la invención hay por lo menos un compuesto iv).

- 25 Además, el compuesto iv) se selecciona preferentemente del grupo que contiene  $\gamma$ -butirolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona, (R,R)-lactida, (S,S)-lactida, meso-lactida, así como mezclas de estos; se prefiere especialmente preferente como compuesto iv) la  $\epsilon$ -caprolactona.

El catalizador básico y/o nucleófilo puede seleccionarse del grupo que contiene aminas terciarias.

- 30 De manera especialmente preferente, el catalizador básico y/o nucleófilo se selecciona del grupo que contiene imidazol y derivados de imidazol, de manera totalmente preferente imidazol.

En un modo de operación preferido, el catalizador básico y/o nucleófilo se selecciona del grupo comprendiendo trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N'-dimetiletanolamina, N,N'-dimetilciclohexilamina, dimetiletilamina, dimetilbutilamina, N,N'-dimetilnilina, 4-dimetilaminopiridina, N,N'-dimetilbencilamina, piridina, imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 35 1-hidroxipropilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, N-fenilimidazol, 2-fenilimidazol, 4-fenilimidazol, guanidina, guanidinas alquiladas, 1,1,3,3-tetrametilguanidin, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno, 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, preferentemente imidazol y dimetiletanolamina (DMEA).

Los catalizadores mencionados se pueden utilizar en solitario o en cualquier mezcla unos respecto de otros.

- 40 El procedimiento para la producción de los polioles de poliéster se efectúa preferentemente de forma que el compuesto activo según determinación Zerewitinoff se precarga en un reactor junto con el anhídrido dicarboxílico ii), así como el éster de ácido graso iib) y el catalizador básico y el óxido de alquileo se dosifica continuamente en el reactor. En otro modo de operación preferido de la invención, el compuesto activo según determinación Zerewitinoff i) y/o el anhídrido dicarboxílico ii) y/o el éster de ácido graso iib) se dosifica asimismo en el reactor junto con el óxido 45 de alquileo continuamente. En otro modo de operación preferido, todos los componentes se dosifican al mismo tiempo o sucesivamente durante la síntesis y el producto de reacción se extrae continuamente, de forma que el proceso completo pueda realizarse de manera completamente continua.

La reacción con óxido de alquileo se lleva a cabo habitualmente a temperaturas en el rango entre 80 y 200°C, preferentemente entre 100°C y 160°C, de manera especialmente preferente entre 110°C y 140°C.

Si se usan aminas terciarias como catalizadores para la reacción con óxidos de alquileo, la concentración de catalizador, relativa a la masa del producto final, se encuentra entre 50 - 5000 ppm, preferentemente entre 100 y 1000 ppm, y el catalizador no se tiene que extraer del producto de reacción tras la reacción.

5 En un modo de operación preferido, el compuesto activo según determinación Zerewitinoff i) se selecciona del grupo trimetilolpropano, glicerina, neopentilglicol, bisfenol A y el anhídrido cíclico de un ácido carboxílico ii) se selecciona del grupo de los anhídridos C<sub>18</sub>- y/o C<sub>16</sub>-alqueniilsuccínicos y el éster de ácido graso iiib) se selecciona del grupo aceite de soja, aceite de palma y el óxido de alquileo v) es óxido de propileno y el catalizador básico y/ o nucleófilo se selecciona del grupo dimetiletanolamina (DMEOA) y imidazol.

10 En otro modo de operación preferido, el compuesto activo según determinación Zerewitinoff i) se selecciona del grupo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina y trimetilolpropano y el anhídrido cíclico de un ácido carboxílico; ii) es anhídrido ftálico y el éster de ácido graso iiib) seleccionado del grupo aceite de soja, aceite de palma y sebo y el óxido de alquileo v) es óxido de propileno u óxido de etileno o mezclas de estos y el catalizador básico y/ o nucleófilo se selecciona del grupo dimetiletanolamina (DMEOA) e imidazol.

15 Los polioles de poliéster conformes a la invención se elaboran por medio de polimerización de apertura de anillo de óxidos de alquileo. Son telequelos y tienen un peso molecular y una funcionalidad bien definidos. La funcionalidad se encuentra generalmente en el rango entre 1-8, preferentemente entre 2-6, de manera especialmente preferente entre 2-4, para índices de OH en el rango entre 20 y 1000 mg KOH/g, preferentemente entre 20 y 800 mg KOH/g, de manera especialmente preferente entre 100 y 600 mg KOH/g.

20 Los polioles de poliéster conformes a la invención contienen en función de la finalidad preferentemente entre un 5% en masa y un 90% en masa de unidades derivadas de ácidos grasos iiia) y/o ésteres de ácido graso iiib), preferentemente del 5 al 80% en masa.

Los polioles de poliéster conformes a la invención contienen en función de la finalidad preferentemente entre un 5% en masa y un 80% en masa de unidades derivadas del compuesto ii).

25 Los catalizadores básicos y/ o nucleófilos empleados pueden catalizar además de la polimerización de apertura de anillo por adición aún la transesterificación de las moléculas anhídrido-funcionales, por lo que se originan productos de reacción unitarios. Las propiedades del producto dejan de estar fuertemente influenciadas por los parámetros del proceso y los productos se pueden reproducir mejor.

30 Una ventaja del procedimiento conforme a la invención consiste en que estos compuestos también pueden transformarse en un producto de reacción homogéneo, que se distingue por una diferencia de polaridad muy alta y por consiguiente son incompatibles en forma pura. Mediante la reacción con óxido de alquileo se compatibilizan las moléculas incompatibles y resultan productos de reacción homogéneos, que contienen tanto unidades poliéter como también unidades poliéster. En la alcoxilación catalizada por bases, esto puede atribuirse supuestamente también, como ya se ha citado, a que en el proceso además de la polimerización de apertura de anillo se verifican simultáneamente reacciones de transesterificación, que aseguren la distribución homogénea de las cadenas poliméricas portadoras de ésteres con las cadenas poliméricas portadoras de éteres.

Además, el procedimiento conforme a la invención ofrece la ventaja de que puede realizarse a menores temperaturas que los procedimientos clásicos comparables (y por consiguiente es de bajo consumo), y que tanto es más eficiente en tiempo como también proporciona un mayor rendimiento.

40 La posibilidad de empleo de los poliésteres conformes a la invención para piezas de poliuretano (PU)- es muy diversa. se pueden utilizar por ejemplo en materiales de PU espumados o compactos como por ejemplo en espumas para embalaje, espumas blandas, espumas duras, espumas semi-duras, espumas de moqueta, espumas integrales, suelas de zapato, parachoques de vehículos y otras piezas externas de vehículos, imitación de cuero, revestimientos, adhesivos, materiales sellantes o en elastómeros.

45 En el rango de valor hidroxílico, en el que pueden fabricarse los polioles de la invención, estos polioles, mientras se usen en el sistema de poliuretano como polirol principal, son más bien apropiados para poliuretanos duros, así como espuma dura, revestimientos, adhesivos y materiales sellantes.

50 Las espumas duras, como se ha citado, pueden ser espumas de poliuretano y de poliisocianurato. Los polioles de la invención presentan adicionales ventajas, cuando se utilicen alcanos, por ejemplo, pentano, como propelente; la incorporación de cadenas laterales basadas en aceites hidrófobas mediante el uso de triglicéridos y anhídridos, que contengan una cadena lateral hidrófoba, eleva la compatibilidad al pentano del sistema. También se pueden incorporar estructuras aromáticas, por ejemplo, mediante el uso de anhídrido ftálico, lo que eleva la ignifugabilidad de la espuma.

Los grupos éster que se introducen en los polioles mediante el empleo de los triglicéridos y anhídridos en la síntesis, elevan también por añadidura la ignifugabilidad. Por consiguiente, los polioles de la invención son especialmente apropiados para las aplicaciones en el ámbito de las espumas duras.

5 En el ámbito de los materiales de revestimiento, adhesivos y sellantes, la incorporación de cadenas laterales basadas en aceites hidrófobos y anhídridos que contengan una cadena lateral hidrófoba, conlleva una elevada hidrofobicidad. La elevada hidrofobicidad tiene ventajas tanto en la producción como también en las propiedades del poliuretano. En la producción del poliuretano en las aplicaciones antes indicadas puede desearse un largo (abierto) tiempo de procesamiento. Una elevada hidrofobicidad de la mezcla de poliuretano reduce la absorción de humedad durante la reacción, por lo que el sistema obtiene un mayor tiempo de procesamiento y se reduce la formación de burbujas. En las propiedades del poliuretano reaccionado, una elevada hidrofobicidad conlleva un mayor rechazo de agua. Así puede la incorporación de agua reducir la dureza del poliuretano y el enlace del poliuretano a sustratos. En el revestimiento de componentes electrónicos es asimismo deseable un poliuretano con menor absorción de agua, porque la incorporación de agua conduce a un aumento de la constante dieléctrica y reducción de la resistencia de contacto específica. los poliuretanos hidrófobos son también menos propensos a la hidrólisis y, en consecuencia, las propiedades del poliuretano se conservan más tiempo.

Los polioles conformes a la invención se pueden emplear para la producción de prepolímeros mediante reacción con diisocianatos. Por consiguiente, los polioles conformes a la invención se pueden emplear para la producción de materiales de poliuretano, además del empleo directo en el componente polioliol de las formulaciones también en forma de un prepolímero. En este curso ha de mencionarse que la fracción de prepolímero en la mezcla prepolímero-polioliol puede encontrarse entre el 10% y el 90%. Estas mezclas prepolímero -polioliol se utilizan por ejemplo cuando los polioles conformes a la invención se empleen en sistemas monocomponente de curado en húmedo como, por ejemplo, para materiales de revestimiento, adhesivos y sellantes.

Según se inserten las materias primas, se pueden elaborar productos para los más diversos ámbitos de aplicación. Si, por ejemplo, se proporcionan polioles para revestimientos de poliuretano o para espumas duras de poliuretano, se usa preferentemente como componente ii) un anhídrido y como componente iii) un triglicérido de ácido graso.

Para las espumas duras de poliisocianurato-poliuretano, el componente ii) es preferentemente anhídrido ftálico y el componente iii) preferentemente aceite de soja o éster metílico de ácido oleico.

Los polioles de poliéster elaborados según el procedimiento conforme a la invención pueden ofrecer, debido a los componentes hidrófobos, que pueden incorporarse o bien a través del éster de ácido graso iii) o a través del componente anhídrido ii) en el producto, las ventajas antes citadas de los polioles hidrófobos en el poliuretano. Como ya se ha citado para ejemplificar, se pueden ajustar mediante selección del tipo y cantidad de los componentes i), ii), iii), iv) y v) las propiedades a diversos ámbitos de aplicación.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran algunos aspectos de la presente invención; no deberían limitar de ningún modo el alcance de la invención.

#### Ejemplo polioliol de poliéster A (no conforme a la invención)

40 405,5 g de trimetilolpropano, 3379,4 g de aceite de ricino, 495,4 g de anhídrido ftálico, así como 1,5 g de imidazol se precargaron en una autoclave de presión y se inertizó con agitación tres veces con nitrógeno. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 120°C y se dosificaron 722,5 g de óxido de propileno minutos. Tras concluir la dosificación de monómeros y tras alcanzar una presión del reactor constante, se destilaron los componentes volátiles en vacío durante aproximadamente 30 minutos con stripping de nitrógeno y a continuación se evacuó el producto. Se obtuvieron así 4855 g de poliéster viscoso, monofásico. El producto mostró los siguientes índices analíticos:

valor hidroxílico: 210 mg KOH/g de (DIN 53240)

45 Viscosidad (a 25°C): 2070 mPas (DIN 51550)

contenido en agua: 0,007 % (DIN 51777)

índice de acidez: <0,01 mg KOH/g de (DIN 53402)

#### Ejemplo polioliol de poliéster B (no conforme a la invención)

449,9 g de trimetilolpropano, 3752,5 g de aceite de ricino, 509,9 g de Pentasize 68 (anhídrido C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-alquenilsuccínico de la empresa trigon GmbH), así como 1,5 g de imidazol se precargaron en una autoclave de presión y se inertizó con agitación tres veces con nitrógeno. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 120°C y se dosificaron 290 g de óxido de propileno durante 60 minutos. Tras concluir la dosificación de monómeros y tras alcanzar una presión del reactor constante, se destilaron los componentes volátiles en vacío durante aproximadamente 30 minutos con stripping de nitrógeno y a continuación se evacuó el producto. Se obtuvieron así 4951 g de un polieterésterol viscoso, monofásico. El producto mostró los siguientes índices analíticos:

valor hidroxílico: 234 mg KOH/g de (DIN 53240)

Viscosidad (a 25°C): 1348 mPas (DIN 51550)

10 contenido en agua: 0,014 % (DIN 51777)

índice de acidez: <0,054 mg KOH/g de (DIN 53402)

#### **Ejemplo polioliol de polieteréster C (no conforme a la invención)**

449,6 g de trimetilolpropano, 3746,3 g de aceite de ricino, 250,0 g de Glissopal SA (anhídrido poli(isobutilen)succínico con peso molecular 1000 g /mol de la empresa BASF SE), así como 1,5 g de imidazol se precargaron en una autoclave de presión y se inertizó con agitación tres veces con nitrógeno. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 120°C y se dosificaron 799,2 g de óxido de propileno durante 120 minutos. Tras concluir la dosificación de monómeros y tras alcanzar una presión del reactor constante, se destilaron los componentes volátiles en vacío durante aproximadamente 30 minutos con stripping de nitrógeno y a continuación se evacuó el producto. Se obtuvieron así 4928,4 g de un polieterésterol viscoso, homogéneo, ligeramente turbio. El producto mostró los siguientes índices analíticos:

valor hidroxílico: 225 mg KOH/g de (DIN 53240)

Viscosidad (a 25°C): 1071 mPas (DIN 51550)

contenido en agua: 0,014 % (DIN 51777)

índice de acidez: 0,01 mg KOH/g de (DIN 53402)

#### **Ejemplo polioliol de polieteréster D (no conforme a la invención)**

449,6 g de trimetilolpropano, 3746,3 g de aceite de ricino, 250,1 g de Pentasize 8 (anhídrido C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>-alquenilsuccínico de la empresa trigon GmbH), así como 1,53 g de imidazol y 0,053 g de tert-butóxido de Ti(IV)- se precargaron en una autoclave de presión y se inertizó con agitación tres veces con nitrógeno. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 120°C y se dosificaron 801,1 g de óxido de propileno durante 120 minutos. Tras concluir la dosificación de monómeros y tras alcanzar una presión del reactor constante, se destilaron los componentes volátiles en vacío durante aproximadamente 30 minutos con stripping de nitrógeno y a continuación se evacuó el producto. Se obtuvieron así 5140 g de un polieterésterol viscoso monofásico. El producto mostró los siguientes índices analíticos:

valor hidroxílico: 225 mg KOH/g de (DIN 53240)

35 Viscosidad (a 25°C): 1031 mPas (DIN 51550)

contenido en agua: 0,01 % (DIN 51777)

índice de acidez: 0,01 mg KOH/g de (DIN 53402)

#### **Ejemplo polioliol de polieteréster E**

1390,2 g de dipropilenglicol, 1751,8 g de anhídrido ftálico, 1004,2 g de aceite de soja, así como 1,53 g de imidazol se precargaron en una autoclave de presión y se inertizó con agitación tres veces con nitrógeno. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 120°C y se dosificaron 855,8 g de óxido de propileno durante 120 minutos. Tras concluir la dosificación de monómeros y tras alcanzar una presión del reactor constante, se destilaron los componentes volátiles en vacío durante aproximadamente 30 minutos con stripping de nitrógeno y a continuación se evacuó el producto. Se obtuvieron así 4914 g de un polieterésterol viscoso monofásico. El producto mostró los siguientes índices analíticos:

valor hidroxílico: 241,3 mg KOH/g (DIN 53240)

Viscosidad (a 25°C): 1724 mPas (DIN 51550)

contenido en agua: 0,036 % (DIN 51777)

índice de acidez: 0,01 mg KOH/g (DIN 53402)

#### 5 **Ejemplo polioliol de poliéster F**

1101,0 g de dietilenglicol, 1749,5 g de anhídrido ftálico, 1000,2 g de aceite de soja, así como 1,5 g de imidazol se precargaron en una autoclave de presión y se inertizó con agitación tres veces con nitrógeno. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 120°C y se dosificaron 1150,6 g de óxido de propileno durante 180 minutos. Tras concluir la dosificación de monómeros y tras alcanzar una presión del reactor constante, se destilaron los componentes volátiles en vacío durante aproximadamente 30 minutos con stripping de nitrógeno y a continuación se evacuó el producto. Se obtuvieron así 4940 g de un poliésteresterol viscoso monofásico. El producto mostró los siguientes índices analíticos:

valor hidroxílico: 238 mg KOH/g (DIN 53240)

Viscosidad (a 25°C): 1784 mPas (DIN 51550)

15 contenido en agua: 0,016 % (DIN 51777)

índice de acidez: 0,01 mg KOH/g (DIN 53402)

#### **Ejemplo polioliol de poliéster G (no conforme a la invención)**

1108,9 g de sacarosa, 336,3 g de glicerina, 233,9 g de aceite de ricino, 19,06 g de agua, 100 g de Pentasize 68 (anhídrido C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>- alqueniilsuccínico de la empresa trigon GmbH) así como 5,0 g de imidazol se precargaron en una autoclave de presión y se inertizó con agitación tres veces con nitrógeno. A continuación, se calentó la mezcla de reacción a 130°C y se dosificaron 3306,3 g de óxido de propileno durante 7 horas. Tras concluir la dosificación de monómeros y tras alcanzar una presión del reactor constante, se destilaron los componentes volátiles en vacío durante aproximadamente 30 minutos con stripping de nitrógeno y a continuación se evacuó el producto. Se obtuvieron así 5014 g de un poliésteresterol viscoso monofásico. El producto mostró los siguientes índices analíticos:

25 valor hidroxílico: 414 mg KOH/g de (DIN 53240)

Viscosidad (a 25°C): 14206 mPas (DIN 51550)

contenido en agua: 0,022 % (DIN 51777)

índice de acidez: 0,04 mg KOH/g de (DIN 53402)

30 En base a estos ejemplos se aclara que los polioliol de poliéster conformes a la invención pueden obtenerse mediante un procedimiento sencillo y el procedimiento conlleva productos de reacción unitarios y homogéneos para un amplio rango de aplicaciones.

#### **Ejemplos de aplicación 1-2: Aplicaciones de revestimiento. (aplicaciones no conformes a la invención)**

Antifoam MSA antiespumante de la Empresa Dow Corning

Jeffcat TD-33 A trietilendiamina en dipropilenglicol con un índice de OH: 560 mg KOH/g de la Empresa Huntsman

35 Pasta de zeolita tamiz molecular en aceite de ricino de la Empresa Uop

isocianato polímero-MDI (Lupranat®) M20S de BASF SE

Preparación de las placas para el ensayo mecánico

Los componentes de reacción y aditivos se almacenan y procesan a temperatura ambiente. El componente polioliol (componente A, véanse las tablas se aplica y se mezcla durante 2 minutos en un Speedmixer®). A continuación, se

5 deja reposar durante por lo menos 30 minutos. La cantidad del isocianato agregado se calcula de forma que el índice de isocianato ascienda a 115,9. El componente A se agita con el isocianato durante 60 s en el Speedmixer®. La mezcla se vierte en un molde abierto con las dimensiones 30 x 20 x 0,2 cm<sup>3</sup> y se extrae plana. La placa resultante permanece durante una hora en el molde antes de extraerse. A continuación, se templan las placas durante 2 horas a 80 °C. al día siguiente se extraen muestras de ensayo apropiadas para la determinación de las propiedades mecánicas.

Ensayo de hinchamiento:

10 De la placa de 2 mm se corta un trozo con las medidas 4 x 4 cm<sup>2</sup> y se determina la masa (m1). A continuación, se deposita la muestra en un cubo de 6 L lleno con agua, que permanece 5 horas en una estufa calentada a 100 °C. Para evitar la flotación de las muestras, estas se sujetan en un bastidor metálico. Después de que se hayan extraído las muestras, secado superficialmente con celulosa y enfriado a temperatura ambiente, se determina la masa y a partir de esta se calcula el grado de hinchamiento en porcentaje por medio de  $[(m2-m1) / m1] \times 100 \%$ . El error de medida se encuentra por debajo del 0,1 %. Son significativas las diferencias en los valores medidos del 0,2 %.

**Ejemplo de aplicación 1 y 2 (no conforme a la invención)**

15	índice	isocianato115,9	Lupranat M 20 S	
Ejemplo		1	2	
Pasta de zeolita	partes	6,95	6,95	
Antifoam MSA	partes	0,05	0,05	
Jeffcat TD-33 A	partes	0,3	0,25	
poliol C	partes	93		20
poliol D	partes		93	
Lupranat M 20 S MV 100/60.2 100/59.6				
Placa de 2 mm		determinación según		
Resistencia al desgarro progresivo	N/mm	59,2	63,5	DIN ISO 34-1, B (b)
Resistencia a la tracción	MPa	25	26,4	DIN EN ISO 527 25
elongación a la rotura	%	50	51	DIN EN ISO 527
módulo elástico	MPa	467,3	384,4	DIN EN ISO 527
dureza Shore	D	72	71	DIN 53505
grado de hinchamiento	% en la placa	0,59	0,58	30

MV describe el comportamiento de mezclado del componente A al B.

**Ejemplo de aplicación 3-4: Aplicaciones de espuma dura.**

- TCPP agente ignífugo (tri 2-cloroisopropilfosfato)
- 35 PEG 600 polietilenglicol con Mw: 600 g de/mol
- Tegostab B 8443 estabilizador de la Empresa GE Bayer Silicones
- Texacat ZF 22 bis-(2-dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol con un índice de OH: 250 mg KOH/g de la Empresa Huntsman.

## ES 2 612 313 T3

Dabco K 2097 catalizador basado en acetato potásico con un índice de OH: 740 mg KOH/g de la Empresa Air Products

n-pentano propelente físico de la Empresa Haltermann

Agua corriente

5 Isocianato Polímero-MDI (Lupranat®) M20R de BASF SE

Preparación de la espuma para el ensayo mecánico

10 Como sistema de espuma base se toma un sistema parte agua parte poliisocianurato impulsado por pentano. Se toma un catalizador basado en acetato potásico para la formación de los grupos isocianurato. Las cantidades de pentano y agua se miden de forma que la espuma tenga una densidad fina de espuma de aproximadamente 31 kg/m<sup>3</sup>; la cantidad de catalizadores se calcula de forma que la espuma posea un tiempo de gel de aproximadamente 50 segundos. Los componentes de reacción y aditivos se almacenan y procesan a temperatura ambiente. El componente polioliol se aplica y se agita en la dosificación manual con un agitador de laboratorio. Los componentes A se dejan reposar durante media hora, de forma que puedan escaparse la mayoría de burbujas de aire en la mezcla.

15 La cantidad del isocianato agregado se calcula de forma que el índice de isocianato ascienda a 225. El componente A se agita con el isocianato durante seis segundos en la dosificación manual con un agitador de laboratorio. La mezcla se vierte con un sobreempaqueado al 10%, relativo a la densidad fina de espuma, en un molde cúbico metálico de 11 L y éste se cierra. Tras una media hora se extrae la espuma en cubos del molde. Las muestras de espuma se almacenan 3 días a temperatura ambiente y después se sierran en probetas de ensayo para los ensayos mecánicos.

Ejemplo		3	4	
TCCP	partes	13,0	13,0	
PEG 600	partes	6,0	6,0	
Tegostab B 8443	partes	2,0	2,0	
Agua corriente	partes	2,1	2,1	
poliol E	partes	78,5		
poliol F	partes		78,5	
Texacat ZF 22	partes	2,1	2,1	
Dabco K 2097	partes	1,6	1,6	
n-pentano	partes	13,5	13,5	
ensayo de vaso				
hora de inicio	s	11	11	
Ejemplo		3	4	
tiempo de formación de hebras	s	45	51	
tiempo de crecimiento	s	77	81	
densidad aparente	kg/m <sup>3</sup>	31,3	32	

## ES 2 612 313 T3

Cubo				determinación según Norma DIN
densidad Núcleo kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	30,1	32,5	DIN 53421/DIN EN ISO 604
estructura de celda cerrada %	%	90	87	DIN ISO 4590
resistencia a la compresión	N/mm <sup>2</sup>	0,21	0,21	DIN 53421/DIN EN ISO 604
resistencia a la flexión/-sp.	N/mm <sup>2</sup>	0,27	0,21	DIN 53423
flexión	mm	7, 8	9,0	DIN 53423
ensayo de estabilidad dimensional (-30°C)				DIN ISO 2796
variación de longitud	%	-0,2	-0,2	
variación de anchura	%	-0,1	0,1	
variación de altura	%	0,0	0,1	
ensayo de estabilidad dimensional (80°C)				DIN ISO 2796
variación de longitud %		0,0	-0,3	
variación de anchura %		0,3	-0,9	
variación de altura %		-0,8	0	

Los ejemplos de aplicación 3 y 4 muestran, que con los polioles de la invención pueden fabricarse espumas duras con densidades aparentes de la espuma dura y propiedades físicas típicos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un poliol de poliéster, donde una mezcla (A) de por lo menos un compuesto activo según determinación Zerewitinoff i), al menos un compuesto ii), seleccionado del grupo que contiene anhídridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos, por lo menos un éster de ácido graso iiib) así como  
5 opcionalmente al menos un compuesto iv), seleccionado del grupo que contiene mono- y diésteres cíclicos, con ayuda de un catalizador nucleófilo y/o básico con por lo menos un óxido de alquileno v) se lleva a reacción, donde el al menos un compuesto activo según determinación Zerewitinoff i) se selecciona del grupo de los compuestos hidroxil- y/o aminofuncionales con una funcionalidad en el rango entre 1 y 8, y donde el éster de ácido graso iiib) se  
10 selecciona del grupo que contiene ésteres de ácido graso, que no contengan ningún grupo hidroxílico, y mezclas de estos, donde el catalizador nucleófilo y/o básico se selecciona del grupo que contiene aminas terciarias.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, donde la mezcla (A) se precarga junto con el catalizador nucleófilo y/o básico antes de la adición del por lo menos un óxido de alquileno v) en el recipiente de reacción.
3. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 2, donde el anhídrido cíclico ii) de un ácido dicarboxílico se selecciona del grupo que contiene a) anhídridos alquenilsuccínicos, b) anhídrido ftálico, c) anhídrido maleico, d)  
15 anhídrido succínico, así como e) anhídrido tetrahidrotálico, así como mezclas de estos.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 3, donde el por lo menos un anhídrido alquenilsuccínico a) se selecciona del grupo que contiene anhídridos C<sub>18</sub>- y/o C<sub>16</sub>- alquenilsuccínicos, anhídridos del ácido poli(isobutileno)succínico y mezclas de estos.
5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el por lo menos un óxido de alquileno v) se  
20 selecciona del grupo que contiene óxidos de propileno, etileno, 1,2-butileno, 2,3-butileno, 1,2-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, estireno, ciclohexeno, glicidol, epíclorhidrina y mezclas de estos, preferentemente óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno y mezclas de estos.
6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el éster de ácido graso iiib) se selecciona del grupo que contiene aceite de pescado, sebo, aceite de soja, de colza, de oliva, de girasol, así como mezclas de  
25 estos.
7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el compuesto iv) no existe.
8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, donde hay por lo menos un compuesto iv).
9. Procedimiento conforme a la reivindicación 8, donde por lo menos un compuesto iv) se selecciona del grupo que  
30 contiene  $\gamma$ -butirolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona, (R,R)-lactida, (S,S)-lactida, meso-lactida, así como mezclas de estos.
10. Procedimiento conforme a la reivindicación 8, donde el compuesto iv) es  $\epsilon$ -caprolactona.
11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10, donde el catalizador básico se selecciona del grupo que contiene imidazol, así como derivados del mismo, preferentemente imidazol.
12. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 11, donde el poliol de poliéster tiene un índice  
35 hidroxílico en el rango entre 20 y 1000 mg KOH/g de, preferentemente de 100 a 600 mg KOH/g de.
13. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 12, donde el poliol de poliéster contiene entre un 5% y un 90% en peso de unidades derivadas del éster de ácido graso iiib).
14. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 13, donde el poliol de poliéster contiene entre un 5% y un 80% en peso de unidades derivadas del compuesto ii).
- 40 15. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 14, donde la reacción con óxido de alquileno v) se lleva a cabo a temperaturas en el rango entre 80° y 200° C.
16. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 15, donde el procedimiento se realiza como procedimiento semi-discontinuo o como procedimiento continuo.
17. Poliol de poliéster, producible por el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 16.

## ES 2 612 313 T3

18. Empleo de un polioli de polieteréster, producible por el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 16, para la producción de poliuretanos espumados y/o compactos mediante reacción con un di- o poliisocianato.
19. Empleo de un polioli de polieteréster, producible por el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 16, para la producción de espumas de poliisocianurato.
- 5 20. Empleo de un polioli de polieteréster, producible por el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 16, para la producción de poliuretanos compactos del sector de los revestimientos o adhesivos.