

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 859**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/181** (2006.01)

**C08G 63/66** (2006.01)

**C08G 18/40** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2013 PCT/EP2013/060947**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2013 E 13725379 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2855557**

54 Título: **Poliesteroles para la producción de espumas rígidas de poliuretano**

30 Prioridad:

**30.05.2012 EP 12169955**

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

**20.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JACOBMEIER, OLAF y  
KAMPF, GUNNAR**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 642 859 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

Poliesteroles para la producción de espumas rígidas de poliuretano

5 La invención se relaciona con poliesteroles, un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano con empleo de los poliesteroles, las propias espumas rígidas de poliuretano, así como su empleo para la producción de elementos sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles.

10 La producción de espumas rígidas de poliuretano mediante reacción de di- o poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados con compuestos de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos, particularmente con polioles de poliéter de la polimerización del óxido de alquileo o polioles de poliéster de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes de alargamiento de cadena y/o reticulantes, propelentes y otros auxiliares y aditivos, se conoce y se describe en numerosas publicaciones de patentes y de la literatura.

En adelante se emplearán como sinónimos los términos "poliol de poliéster", "poliesterol", "alcohol de poliéster" y la abreviatura "PESOL".

15 Los polioles de poliéster habituales son policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodiolos y/o -trioles y/o éterdiores. Es también posible transformar residuos de poliéster y aquí particularmente residuos de tereftalato de polietileno (PET) y/o de tereftalato de polibutileno (PBT) en polioles de poliéster. Para esto se conoce y se describe toda una serie de procedimientos. La base de algunos procedimientos es la transformación del poliéster en un diéster del ácido tereftálico, por ejemplo, en tereftalato de dimetilo. En la DE-A 100 37 14 y US-A 5,051,528 se describen estas transesterificaciones con empleo de metanol y catalizadores de transesterificación.

20 Además, se sabe que los ésteres a base de ácido tereftálico son superiores respecto a la reacción al fuego de los ésteres a base de ácido ftálico, como se describen por ejemplo en la WO 2010/043624.

25 Al usar los polioles de poliéster, que se basan en ácidos carboxílicos aromáticos o sus derivados (como ácido tereftálico o anhídridos del ácido tereftálico), para la producción de espumas rígidas de poliuretano (PU), a menudo se hace negativamente perceptible la alta viscosidad de los polioles de poliéster, pues la viscosidad de las mezclas aumenta, por consiguiente, con los poliésteres y de este modo se dificulta claramente la mezcla con el isocianato.

Gracias a la EP-A 1 058 701 se conocen polioles de poliéster aromáticos con menor viscosidad, que se obtienen mediante transesterificación de una mezcla de derivados del ácido ftálico, dioles, polioles y materiales hidrófobos a base de grasa.

30 Además, en determinados sistemas para la producción de espumas rígidas de PU, por ejemplo, con empleo de glicerina como componente poliéster alcohólico polifuncional, pueden producirse problemas con una exactitud de dimensiones insuficiente, es decir el producto de espuma se deforma tras desmoldarlo o según la línea de presión durante el procesamiento según el procedimiento de doble banda claramente.

35 Tampoco el problema del comportamiento de las espumas rígidas de PU en caso de incendio está hasta ahora resuelto satisfactoriamente para todos los sistemas. Por ejemplo, al emplear trimetilolpropano (TMP) como componente poliéster alcohólico polifuncional puede formarse, en caso de incendio, un compuesto tóxico.

40 Un problema general en la producción de espumas rígidas estriba en la formación de defectos superficiales, preferentemente en la superficie límite con las capas superiores metálicas. Estos defectos superficiales de la espuma requieren la formación de una superficie metálica desigual en los elementos sándwich y conducen por consiguiente a menudo a una disconformidad óptica del producto. Una mejora de la superficie de la espuma reduce la frecuencia de aparición de estos defectos superficiales y conlleva por consiguiente una mejora visual de la superficie de los elementos sándwich.

45 Las espumas rígidas de poliuretano muestran frecuentemente una alta fragilidad, lo que se demuestra al cortar las espumas o bien a través de una fuerte formación de polvo y alta sensibilidad de la espuma, o al serrar la espuma, especialmente al serrar elementos compuestos con capas superiores metálicas y un núcleo de una espuma de poliisocianurato, lo que podría conducir a la formación de grietas en la espuma.

Además, es generalmente deseable proporcionar sistemas con una reactividad intrínseca lo más alta posible, para minimizar el empleo de catalizadores.

Resulta problemática la formación de gases de escape de los aislantes de las espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato en caso de incendio.

- 5 Es objeto de la invención, por consiguiente, proporcionar poliesteroles para la producción de espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato, que, en caso de incendio, ofrezcan una reducida formación de gases de escape de las espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato con ellos elaboradas. Es además objeto de la invención proporcionar espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato con una reducida formación de gases de escape en caso de incendio.
- El objeto se resuelve con un poliesterol B), obtenible mediante reacción de
- 10 b1) del 10 al 70% molar, preferentemente del 20 al 60% molar, de manera especialmente preferente del 25 al 50% molar, y particularmente del 30 al 40% molar, de por lo menos un compuesto, seleccionado del grupo constituido por ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de polietileno, anhídridos del ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido isoftálico,
- b2) del 0,8 al 3,2% molar, preferentemente del 1,1 al 3,2% molar, particularmente del 1,2 al 2,5% molar y especialmente del 1,3 al 2,0% molar de un triglicérido de ácido graso,
- 15 b3) del 10 al 70% molar, preferentemente del 20 al 60% molar, de manera especialmente preferente del 30 al 55% molar y particularmente del 40 al 50% molar de un diol, seleccionado del grupo constituido por etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol,
- b4) del 5 al 50% molar, preferentemente del 10 al 40% molar, de manera especialmente preferente del 12 al 30% molar y particularmente del 14 al 25% molar de un poliol de poliéter con una funcionalidad mayor que 2,
- donde por kg del poliesterol B) se utilizan por lo menos 200 mmol del componente b4),
- donde la suma de los componentes b1) a b4) da el 100% molar,
- 20 El objeto se resuelve además mediante un procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano comprendiendo la transformación de
- A) por lo menos un poliisocianato,
- B) por lo menos un poliesterol, obtenible mediante reacción de
- 25 b1) del 10 al 70% molar, preferentemente del 20 al 60% molar, de manera especialmente preferente del 25 al 50% molar, y particularmente del 30 al 40% molar, de por lo menos un compuesto, seleccionado del grupo constituido por ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de polietileno, anhídridos del ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido isoftálico,
- b2) del 0,8 al 3,2% molar, preferentemente del 1,1 al 3,2% molar, particularmente del 1,2 al 2,5% molar y especialmente del 1,3 al 2,0% molar de un triglicérido de ácido graso,
- 30 b3) del 10 al 70% molar, preferentemente del 20 al 60% molar, de manera especialmente preferente del 30 al 55% molar y particularmente del 40 al 50% molar de un diol, seleccionado del grupo constituido por etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicol,
- b4) del 5 al 50% molar, preferentemente del 10 al 40% molar, de manera especialmente preferente del 12 al 30% molar y particularmente del 14 al 25% molar de un poliol de poliéter con una funcionalidad mayor que 2,
- 35 donde por kg del poliesterol B) se utilizan por lo menos 200 mmol del componente b4),
- donde la suma de los componentes b1) a b4) da el 100% molar,
- C) opcionalmente uno o varios otros polioles de poliéster, que se distinguen de los del componente B),
- D) opcionalmente uno o varios polioles de poliéter,
- E) opcionalmente uno o varios agentes ignífugos,
- 40 F) uno o varios propelentes,
- G) uno o varios catalizadores, y

H) opcionalmente otros auxiliares o aditivos.

Objeto de la presente invención es, aparte de lo mencionado, un componente polioliol que contenga los componentes B) a H) citados previamente, donde la relación de masas de la suma de los componentes B) y si procede C) a componente D) asciende a por lo menos 1.

5 Otros objetos de la presente invención son espumas rígidas de poliuretano, obtenibles por el procedimiento conforme a la invención, así como su empleo para la producción de elementos sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles. Por espumas rígidas de poliuretano en el sentido de la invención se entienden también las espumas rígidas de poliisocianurato, que representan espumas rígidas de poliuretano especiales.

10 Los siguientes modos de operación especificados en el contexto de los componentes B) a H) se refieren tanto al procedimiento conforme a la invención y las espumas rígidas así obtenibles, como también a los componentes polioliol conformes a la invención.

#### Componente B

En adelante se usarán como sinónimos los términos "polioliol de poliéster" y "poliesterol", lo mismo que los términos "polioliol de poliéter" y "polieterol".

15 El componente b1) contiene preferentemente por lo menos un compuesto del grupo constituido por ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídridos del ácido tereftálico (PSA) y ácido ftálico, de manera especialmente preferente del consistente en ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT) y tereftalato de polietileno (PET). El componente b1) contiene de manera particularmente preferente por lo menos un compuesto del grupo formado por ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo (DMT). En especial, el componente b1) consiste en ácido tereftálico. El ácido tereftálico y/o DMT en el componente b1) conducen a poliésteres B) con propiedades especialmente buenas de protección contra incendios.

20 El componente b2) se emplea preferentemente en concentraciones del 1,1 al 3,2% molar, más específicamente del 1,2 al 2,5% molar, aún más especialmente del 1,3 al 2,0% molar. El triglicérido de ácido graso es preferentemente aceite de soja, aceite de colza, sebo o sus mezclas. En un modo de operación especial se trata de aceite de soja. En otro modo de operación especial se trata de grasa de vaca. El triglicérido de ácido graso mejora entre otros la solubilidad del propelente en la producción de espumas rígidas de poliuretano, con lo que una menor cantidad del triglicérido de ácido graso b2) en el poliesterol B) repercutirá de manera sorprendentemente favorable en la densidad de los gases de escape en caso de incendio, es decir se reduce la densidad de los gases de escape.

25 El diol b3) se utiliza preferentemente en concentraciones del 20 al 60% molar, de manera especialmente preferente del 30 al 55% molar, y particularmente del 40 al 50% molar. Este diol es preferentemente por lo menos un compuesto del grupo constituido por polietilenglicol (PEG), dietilenglicol (DEG) y monoetilenglicol (MEG); se prefieren especialmente dietilenglicol (DEG) y monoetilenglicol (MEG), particularmente el dietilenglicol (DEG). Se entienden por polietilenglicol el trietilenglicol y los oligómeros más altos del etilenglicol. Los polietilenglicoles apropiados tienen en general un peso molecular medio en número de 50 a 600 g/mol, preferentemente de 55 a 400 g/mol, particularmente de 60 a 200 g/mol y especialmente de 62 g/mol a 150 g/mol.

30 El polioliol de poliéter b4) se utiliza preferentemente en concentraciones del 10 al 40% molar, de manera especialmente preferente del 12 al 30% molar, y particularmente del 14 al 25% molar, donde el componente b4) se inserta, por kg del poliesterol B), hasta por lo menos 200 mmol, preferentemente hasta por lo menos 400 mmol, de manera especialmente preferente hasta por lo menos 600 mmol, particularmente hasta por lo menos 800 mmol, en especial hasta por lo menos 1000 mmol. El componente b4) es preferentemente un triol o polioliol alcoxilado, de manera especialmente preferente un triol alcoxilado, de manera particularmente preferente un poliéter, producido mediante la adición de óxido de etileno u óxido de propileno, preferentemente óxido de etileno, a glicerina o trimetilolpropano, preferentemente glicerina, como molécula iniciadora. El empleo de óxido de etileno conlleva espumas rígidas con reacción al fuego mejorada.

35 En un modo de operación preferido de la presente invención, la alcoxilación de la molécula iniciadora para la producción del componente b4) se lleva a cabo con empleo de un catalizador del grupo constituido por hidróxido potásico (KOH) y catalizadores amínicos de alcoxilación, donde se prefiere el empleo de catalizadores amínicos de alcoxilación, pues los polieteroles así elaborados pueden utilizarse sin tratamiento en la posterior esterificación, mientras que el poliéter, al utilizar KOH como catalizador de alcoxilación, tiene que neutralizarse y separarse primero. Los catalizadores amínicos de alcoxilación preferidos se seleccionan del grupo constituido por dimetiletanolamina (DMEA), imidazol y derivados del imidazol, así como mezclas de estos; se prefiere especialmente el imidazol.

En un modo de operación especial de la invención, el polioli de poliéster b4) consiste en el producto de reacción de glicerina con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente con óxido de etileno. De este modo se origina asimismo una estabilidad especialmente alta durante el almacenamiento del componente B).

5 En otro modo de operación especial de la invención, el polioli de poliéster b4) consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferentemente con óxido de etileno. De este modo se origina asimismo una estabilidad especialmente alta durante el almacenamiento del componente B).

El polioli de poliéster b4) tiene preferentemente un índice de OH en el rango de 150 a 1250 mg KOH/g, preferentemente de 300 a 950 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 500 a 800 mg KOH/g. En este rango se pueden obtener propiedades mecánicas y/o de protección contra incendios especialmente favorables.

10 En un modo de operación especialmente preferente de la invención, el polioli de poliéster b4) consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferentemente glicerina, con óxido de etileno, donde el índice de OH del polioli de poliéster b4) se encuentra en el rango de 500 a 800 mg KOH/g, preferentemente de 500 a 650 mg KOH/g, y se emplea imidazol como catalizador de alcoxilación.

15 En un modo de operación particularmente preferido de la invención, el polioli de poliéster b4) consiste en el producto de reacción de trimetilolpropano o glicerina, preferentemente glicerina, con óxido de etileno, donde el índice de OH del polioli de poliéster b4) se encuentra en el rango de 500 a 800 mg KOH/g, preferentemente de 500 a 650 mg KOH/g; se emplea imidazol como catalizador de alcoxilación; el diol alifático o cicloalifático b3) es dietilenglicol, y el componente b2) es aceite de soja, aceite de colza o sebo, preferentemente sebo.

20 El polioli de poliéster B) tiene preferentemente una funcionalidad media compensada en número mayor que o igual a 2, preferentemente mayor que 2, de manera especialmente preferente mayor que 2,2 y particularmente mayor que 2,3, lo que conlleva una mayor densidad de reticulación del poliuretano elaborado con él y, con ello, mejores propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano.

25 Para la producción de los polioles de poliéster B) pueden policondensarse los componentes b1) a b4) sin catalizador o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, de manera más apropiada en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno en la masa fundida a temperaturas de 150 a 280°C, preferentemente de 180 a 260°C, si procede a baja presión, hasta el índice de acidez deseado, que es más favorablemente menor que 10, preferentemente menor que 2. Según un modo de operación preferido, la mezcla de esterificación se policondensa a las temperaturas arriba indicadas hasta un índice de acidez de 80 a 20, preferentemente de 40 a 20, a presión normal y a continuación a una presión menor que 500 mbar, preferentemente de 40 a 400 mbar. Como catalizadores de esterificación entran en consideración por ejemplo catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. La policondensación puede efectuarse también en fase líquida en presencia de diluyentes y/o solventes, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para la destilación azeotrópica del agua de condensación.

35 Para la producción de los polioles de poliéster B) se policondensan los ácidos y/o derivados policarboxílicos orgánicos y alcoholes polivalentes más favorablemente en la razón 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.

Los polioles de poliéster B) obtenidos tienen en general un peso molecular medio en número de 300 a 3000, preferentemente de 400 a 1000 y particularmente de 450 a 800.

40 En general, la proporción de los polioles de poliéster B) conformes a la invención es de por lo menos un 10% en peso, preferentemente de por lo menos un 20% en peso, de manera especialmente preferente de por lo menos un 40% en peso y en especial de por lo menos el 50% en peso, relativo a la suma de los componentes B) a H).

Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano por el procedimiento conforme a la invención se emplean, además de los polioles de poliéster B) especiales arriba descritos, los constituyentes conocidos, a los que ha de efectuarse en particular lo siguiente.

45 Componente A

Se entiende por poliisocianato en el contexto de la presente invención un compuesto orgánico, que contenga por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir la funcionalidad asciende a por lo menos 2. Si los poliisocianatos usados o una mezcla de varios poliisocianatos no tuvieran ninguna funcionalidad uniforme, el valor medio ponderado en número de la funcionalidad del componente A) utilizado ascenderá a por lo menos 2.

50 Como poliisocianatos A) entran en consideración los isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y preferentemente aromáticos conocidos. Estos isocianatos polifuncionales se conocen o pueden producirse por

métodos conocidos. Los isocianatos polifuncionales pueden emplearse particularmente también como mezclas, de forma que el componente A) contenga en este caso diversos isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que entran en consideración como poliisocianato tienen dos (denominados en adelante diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

- 5 En particular cabe citar especialmente: diisocianatos de alquileo con de 4 a 12 átomos de carbono en el radical alquílico, como diisocianato de 1,12-dodecano, 2-etiltetrametilen-diisocianato-1,4,2-metil-pentametilen-diisocianato-1,5, diisocianato-1,4 de tetrametileno y preferentemente diisocianato-1,6 de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano; así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianato de 2,4- y 2,6-  
10 hexahidrotolulileno, así como las correspondientes mezclas de isómeros; diisocianato de 4,4'-, 2,2'-y 2,4'-diclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros; y preferentemente poliisocianatos aromáticos, como diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- difenilmetano y las correspondientes mezclas de isómeros, mezclas de diisocianatos de 4,4'-y 2,2'- difenilmetano, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- difenilmetano y poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI bruto) y mezclas de MDI bruto y diisocianatos de tolueno.

Particularmente apropiados son: diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametileno, diisocianato de 2-metilpentametileno-1,5, diisocianato de 2-etilbutileno-1,4, diisocianato de pentametileno-1,5-,  
20 diisocianato de butileno-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano y diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diclohexilmetano.

Frecuentemente se emplean también poliisocianatos modificados, es decir productos, obtenidos mediante reacción química de poliisocianatos orgánicos y que presentan por lo menos dos grupos isocianato reactivos por molécula.  
25 Cabe citar particularmente los poliisocianatos que contengan grupos éster, urea, Biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretodiona, carbamato y/o uretano.

Se prefieren especialmente como poliisocianatos del componente A) los siguientes modos de operación:

- i) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de tolueno (TDI), particularmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- 30 ii) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), particularmente 2,2'-MDI ó 2,4'-MDI ó 4,4'-MDI o MDI oligomérico, designado también como polifenil-polimetileno-isocianato, o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano antes citados, o MDI bruto, que se obtiene en la producción de MDI, o mezclas de por lo menos un oligómero del MDI y por lo menos uno de los derivados de bajo peso molecular antes citados del MDI;
- 35 iii) mezclas de por lo menos un isocianato aromático conforme al modo de operación i) y por lo menos un isocianato aromático conforme al modo de operación ii).

Como poliisocianato se prefiere de manera totalmente especial el diisocianato de difenilmetano polimérico. El diisocianato de difenilmetano polimérico (denominado en lo sucesivo MDI polimérico) es una mezcla de MDI dinuclear y productos de condensación oligoméricos y, por consiguiente, derivados del diisocianato de difenilmetano (MDI). Los poliisocianatos pueden estar compuestos preferentemente también de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.  
40

El MDI polimérico contiene, además de MDI dinuclear, uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad de más de 2, particularmente 3 ó 4 ó 5. El MDI polimérico se conoce y se designa frecuentemente como polifenil-polimetileno-isocianato o también como MDI oligomérico. El MDI polimérico se compone habitualmente de una mezcla de isocianatos basados en MDI con diferente funcionalidad. Habitualmente se utiliza MDI polimérico mezclado con MDI monomérico.  
45

La funcionalidad (media) de un poliisocianato, que contenga MDI polimérico, puede variar en el rango de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, preferentemente de 2,3 a 4, particularmente de 2,4 a 3,5. Una mezcla tal de isocianatos polifuncionales basados en MDI con diferentes funcionalidades es particularmente el MDI bruto, que se obtiene como producto intermedio en la producción del MDI.

50 Los isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI se conocen y son comercializados por ejemplo por BASF Poliurethanes GmbH bajo los nombres Lupranat®.

La funcionalidad del componente A) asciende preferentemente a por lo menos dos, de manera especialmente preferente a por lo menos 2,2 y particularmente a por lo menos 2,4. La funcionalidad del componente A) asciende preferentemente a de 2,2 a 4 y de manera especialmente preferente de 2,4 a 3.

5 El contenido en grupos isocianato del componente A) asciende preferentemente a de 5 a 10 mmol/g, de manera especialmente preferente de 6 a 9 mmol/g, particularmente de 7 a 8,5 mmol/g. El experto sabe que el contenido en grupos isocianato en mmol/g y el llamado peso equivalente en g/equivalente están en una relación recíproca. El contenido en grupos isocianato en mmol/g se deduce del contenido en % en peso de según la ASTM D-5155-96 A.

10 En un modo de operación especialmente preferente, el componente A) consiste en por lo menos un isocianato polifuncional, seleccionado entre 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el contexto de este modo de operación preferido, el componente (A) contiene de manera especialmente preferente diisocianato de difenilmetano oligomérico y tiene una funcionalidad de por lo menos 2,4.

La viscosidad del componente A) utilizado puede variar en un amplio rango. El componente A) presenta preferentemente una viscosidad de 100 a 3000 mPa•s, de manera especialmente preferente de 200 a 2500 mPa•s.

### 15 Componente C

Los poliésterpolioles C) apropiados, que se distinguen de los poliesteroles B), pueden producirse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, o mezclas de aromáticos y alifáticos y alcoholes polivalentes, preferentemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

20 Como ácidos dicarboxílicos entran particularmente en consideración los ácidos: succínico, glutárico, adípico, córcuico, azelaico, sebácico, decanodicarboxílico, maleico, fumárico, ftálico, isoftálico y tereftálico. Pueden usarse asimismo derivados de estos ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo tereftalato de dimetilo. Los ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse además tanto individualmente como también mezclados. En vez de los ácidos dicarboxílicos libres pueden emplearse también los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, como por  
25 ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan preferentemente ácido ftálico, anhídridos del ácido tereftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico mezclados o en solitario. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se utilizan preferentemente mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, glutárico y adípico en razones de concentraciones de por ejemplo 20 a 35: 35 a 50: 20 a 32 partes en peso, y particularmente ácido adípico. Ejemplos  
30 de alcoholes bi- y polivalentes, particularmente dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y/o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. Preferentemente se utilizan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de por lo menos dos de los dioles citados, particularmente mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden emplearse además polioles de poliéster de lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos  
35 hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.

Para la producción de los demás polioles de poliéster C) se emplean también materiales de partida de base biológica y/o sus derivados, como por ejemplo aceite de ricino, ácidos polihidrograsos, ácido ricinoleico, aceites modificados por hidroxilo, aceite de pepitas de uva, aceite de ajenuz, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de semillas de trigo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de  
40 cacahuete, aceite de hueso de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino amarillo, aceite de sésamo, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosa silvestre, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácido graso modificados por hidroxilo a base de los ácidos miristoleico, palmitoleico, oleico, vaccénico, petrosélico, gadoleico, erúcico, nervónico, linólico,  $\alpha$ - y  $\gamma$ -linoleico, estearidónico, araquidónico, eicosapentaenoico, clupanodónico y cervónico.  
45

En general, la relación de masas de los poliesteroles B) respecto de los demás polioles de poliéster C) asciende a por lo menos 0,1, preferentemente a por lo menos 0,5, de manera especialmente preferente a por lo menos 1,0 y particularmente a por lo menos 2.

En un modo de operación particularmente preferido no se hacen reaccionar ningún otro poliol de poliéster C).

### 50 Componente D

Como componente D) pueden hacerse reaccionar uno o varios polioles de poliéster D). Los poliesteroles D) pueden producirse por procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono con hidróxidos alcalinos, como el hidróxido sódico o potásico; alcoholatos

5 alcalinos, como metilato sódico, etilato sódico o potásico o isopropilato potásico; o catalizadores amínicos de alcoxilación, como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y/o derivados del imidazol; con empleo de por lo menos una molécula iniciadora, que contenga de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, átomos de hidrógeno reactivos ligados; o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis, como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro o greda.

Óxidos de alquileo apropiados son por ejemplo tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- y/o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferentemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden utilizarse individualmente, sucesivamente alternantes o como mezclas. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno; se prefiere especialmente el óxido de etileno.

10 Como moléculas iniciadoras entran por ejemplo en consideración: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico; diaminas alifáticas y aromáticas, si procede substituidas por N-mono-, N,N- y N,N'-dialquilo, con de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquílico, como etilendiamina, dietilentriamina, trielentetramina, 1,3-propilendiamina, 1,3- y/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'-diaminodifenilmetano, si  
15 procede substituidos por mono- y dialquilo. Se prefieren especialmente las llamadas aminas diprimarias, por ejemplo, etilendiamina.

Como moléculas iniciadoras entran además en consideración: alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, N-metil- y N-etiletanolamina; dialcanolaminas, como por ejemplo dietanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina; y trialcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, y amoniaco.

20 Preferentemente se usan alcoholes bi- o polivalentes, como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita y sacarosa.

Los polioles de poliéter D), preferentemente polioles de polioxipropileno y de polioxietileno, de manera especialmente preferente de polioxietileno, poseen una funcionalidad de preferentemente 2 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 4, particularmente de 2 a 3 y en especial de 2 y pesos moleculares medios en  
25 número de 150 a 3000 g/mol, preferentemente de 200 a 2000 g/mol y particularmente de 250 a 1000 g/mol.

En un modo de operación preferido de la invención se utiliza un diol alcoxilado, preferentemente un diol etoxilado, por ejemplo, etilenglicol etoxilado, como polioli de poliéter D); preferentemente se trata además de polietilenglicol.

En un modo de operación especial de la invención, el componente polieterol D) consiste exclusivamente en polietilenglicol, preferentemente con un peso molecular medio en número de 250 a 1000 g/mol.

30 En general, la proporción de los polioles de poliéter D) asciende a del 0 al 11% en peso, preferentemente del 2 al 9% en peso, de manera especialmente preferente del 4 al 8% en peso, relativo a la suma de los componentes B) a H).

En general, la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es mayor que 1, preferentemente mayor que 2, de manera especialmente preferente mayor que 7, de manera particularmente preferente mayor que 10 y de manera especialmente preferente mayor que 12.

35 Además, la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es generalmente menor que 80, preferentemente menor que 40, de manera especialmente preferente del menor que 30, de manera particularmente preferente menor que 20, de manera especialmente preferente menor que 16 y en especial menor que 13.

#### Componente E

40 Como agentes ignífugos E) pueden utilizarse en general los agentes ignífugos conocidos del estado actual de la técnica. Agentes ignífugos apropiados son por ejemplo los ésteres bromados, éteres bromados (ixol) o alcoholes bromados como dibromoneopentilalcohol, tribromoneopentilalcohol y PHT-4-diol; así como fosfatos clorados como fosfato de tris-(2-cloroetil), fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de tris-(1,3-dicloropropilo), fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetraquis-(2-cloroetil)etileno, fosfonato de dimetilmetano,  
45 éster dietílico del ácido dietanolaminometilfosfónico, así como polioles ignífugos comerciales que contengan halógenos. Como otros fosfatos o fosfonatos pueden usarse fosfonato de dietileno (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP) o fosfato de difenilcresilo (DPK) como agente ignífugo líquido.

Aparte de los agentes ignífugos ya indicados, pueden emplearse también agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos, como fósforo rojo, preparaciones que contengan fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio,  
50 óxido de arsénio, polifosfato amónico y sulfato cálcico, grafito expandible o derivados del ácido cianúrico, como por ejemplo melamina, o mezclas de por lo menos dos agentes ignífugos, como por ejemplo polifosfatos amónicos y



melamina, así como, si procede, almidón de maíz o polifosfato amónico, melamina, grafito expandible y, si procede, poliésteres aromáticos para la ignifugación de las espumas rígidas de poliuretano.

5 Los agentes ignífugos preferidos no tienen ningún grupo reactivo con los grupos isocianato. Los agentes ignífugos son preferentemente líquidos a temperatura ambiente. Se prefieren especialmente TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK.

En general, la proporción del agente ignífugo E) asciende a del 2 al 50% en peso, preferentemente del 5 al 30% en peso, de manera especialmente preferente del 8 al 25% en peso, relativo a los componentes B) a H).

#### Componente F

10 Los propelentes F), que se emplean para la producción de las espumas rígidas de poliuretano, son preferentemente agua, ácido fórmico y mezclas de estos. Estos reaccionan con los grupos isocianato con formación de dióxido de carbono y en el caso del ácido fórmico para dar dióxido de carbono y monóxido de carbono. Como estos propelentes liberan el gas a través de una reacción química con los grupos isocianato, se califican como propelentes químicos. Además, pueden usarse propelentes físicos, como hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Apropriados son particularmente los líquidos, que sean inertes en presencia de los poliisocianatos A) y tengan puntos de ebullición por debajo de 100°C, preferentemente por debajo de 50°C, a presión atmosférica, de forma que se evaporen bajo la influencia de la reacción exotérmica de poliadición. Ejemplos de estos líquidos usados preferentemente son los alcanos, como heptano, hexano, n- e isopentano, preferentemente mezclas técnicas de n- e iso-pentanos, n- e iso-butano y propano; cicloalcanos, como ciclopentano y/o ciclohexano; éteres, como furano, dimetiléter y dietiléter; cetonas, como acetona y metiletilcetona, ésteres alquílicos de ácido carboxílico, como formiato de metilo, oxalato de dimetilo y acetato de etilo e hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y heptafluoropropano. También pueden emplearse mezclas de estos líquidos de bajo punto de ebullición entre otros y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Apropriados son además los ácidos carboxílicos orgánicos, como por ejemplo los ácidos fórmico, acético, oxálico, ricinoleico y compuestos conteniendo grupos carboxílicos.

25 Preferentemente no se emplea ningún hidrocarburo halogenado como propelente. Preferentemente se usan como propelente químico agua, mezclas ácido fórmico-agua o ácido fórmico, son propelentes químicos especialmente preferentes las mezclas ácido fórmico-agua o el ácido fórmico. Preferentemente se utilizan como propelentes físicos isómeros del pentano o mezclas de isómeros del pentano.

30 Los propelentes químicos pueden usarse además en solitario, es decir sin adición de propelentes físicos, o junto con propelentes físicos. Los propelentes químicos se utilizan preferentemente junto con propelentes físicos, donde se prefieren las mezclas ácido fórmico-agua o ácido fórmico puro junto con isómeros del pentano o mezclas de isómeros del pentano.

35 Los propelentes están o bien completa o parcialmente disueltos en el componente polioliol (es decir B+C+D+E+F+G+H) o se dosifican directamente antes de la espumación al componente polioliol a través de un mezclador estático. El agua o ácido fórmico o mezclas ácido fórmico-agua están habitualmente completa o parcialmente disueltos en el componente polioliol y el propelente físico (por ejemplo, pentano) y si procede el resto del propelente químico se dosifica "online".

40 Al componente polioliol se le agrega in situ pentano, eventualmente una parte del propelente químico, así como parcialmente o completamente el catalizador. Los auxiliares y aditivos, como también los agentes ignífugos, están ya contenidos en la mezcla de polioliol.

La cantidad usada de propelente y/o de mezcla de propelentes 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, en cada caso respecto a la suma de los componentes B) a H).

45 Si sirviera agua, ácido fórmico o una mezcla ácido fórmico-agua como propelente, así se añadiría preferentemente al componente polioliol (B+C+D+E+F+G+H) en una proporción del 0,2 al 10% en peso de, relativa al componente B). La adición del agua, ácido fórmico o mezcla ácido fórmico-agua puede realizarse en combinación con la aplicación de los otros propelentes descritos. Preferentemente se utiliza ácido fórmico o una mezcla ácido fórmico-agua en combinación con pentano.

50 Componente G

Como catalizadores G) para la producción de las espumas rígidas de poliuretano se emplean particularmente compuestos, que aceleren fuertemente la reacción de los átomos de hidrógeno reactivos, particularmente los compuestos conteniendo grupos hidroxílicos de los componentes B) a H) con los poliisocianatos A).

De manera más apropiada se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- y/o N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N,N-tetrametilbutanodiamina, N,N,N,N-tetrametilhexanodiamina-1,6, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) y compuestos de alcanolamina, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)-etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo, N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina, y trietilendiamina. Apropriadadas son también sales metálicas, como cloruro de hierro(II), cloruro de zinc, octoato de plomo y preferentemente sales de estaño, como dioctoato de estaño, dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño, así como particularmente mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

Como catalizadores entran además en consideración: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina; hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio; hidróxidos alcalinos, como hidróxido sódico; y alcoholatos alcalinos, como metilato sódico y isopropilato potásico; carboxilatos alcalinos, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con de 10 a 20 átomos de carbono y, si procede, grupos OH laterales. Preferentemente se utilizan de 0,001 a 10 partes en peso de catalizador y/o combinación de catalizadores, relativo (es decir calculado en relación) a 100 partes en peso del componente B). Existe también la posibilidad de poder llevar a cabo las reacciones sin catálisis. En este caso se aprovecha la actividad catalítica de los polioles iniciados con aminas.

Si durante el espumado se usara un mayor exceso de poliisocianato, entrarían además en consideración como catalizadores para la reacción de trimerización de los grupos NCO sobrantes entre otros: catalizadores formadores de grupos isocianurato, por ejemplo, sales de iones amonio o de metales alcalinos; carboxilatos especiales de amonio o de metal alcalino, en solitario o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conlleva espumas de PIR piroretardantes, que se utilizan preferentemente en la espuma rígida industrial, por ejemplo, en el sector de la construcción, como panel aislante o elementos sándwich.

Otras descripciones de los materiales de partida denominados y otros pueden extraerse de la literatura especializada, por ejemplo, del Manual del Plástico, Vol. VII, Poliuretanos, Editorial Carl Hanser, Múnich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª Edición, 1966 1983 y 1993.

#### Componente H

A la mezcla de reacción para la producción de las espumas rígidas de poliuretano pueden agregarse si procede aún otros auxiliares y/o aditivos H). Cabe citar por ejemplo sustancias de superficie activa, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, protectores frente a la hidrólisis, sustancias fungistáticas y bacteriostáticas.

Como sustancias de superficie activa entran en consideración, por ejemplo, compuestos que sirven para soportar la homogenización de los materiales de partida y si procede sean también apropiados para regular la estructura celular de los plásticos. Cabe citar por ejemplo los emulgentes, como las sales sódicas de sulfatos de aceite de ricino o de ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, dietilamina oleica, dietanolamina esteárica, dietanolamina ricinoleica, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales alcalinas o amónicas de ácido dodecilmecano- o dinaftilmetanosulfónico y ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como polimerizados mixtos de siloxanoalquileno y otros organopolisiloxanos, alquilfenoles oxetilados, alcoholes grasos oxetilados, aceites de parafina, ésteres de aceite de ricino y/o de ácido ricinoleico, aceite de rojo turco y aceite de cacahuete; y reguladores celulares, como parafinas, alcoholes grasos y dimetilpolisiloxanos. Para la mejora del efecto emulgente, de la estructura celular y/o estabilización de la espuma sirven además los acrilatos oligoméricos arriba descritos con radicales polioxilalquileno y fluoralcano como grupos laterales. Las sustancias de superficie activa se aplican habitualmente en concentraciones de 0,01 a 10 partes en peso, relativo (es decir calculado en relación) a 100 partes en peso del componente B).

Como materiales de relleno, particularmente materiales de relleno de refuerzo, han de entenderse los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos habituales conocidos, agentes de refuerzo, agentes lastrantes, agentes para la mejora de la resistencia a la abrasión en pinturas, agentes de recubrimiento, etc. En particular cabe citar ejemplarmente: materiales de relleno inorgánicos como minerales silíceos, por ejemplo, filosilicatos como antigorita, serpentina, hornablenda, anfíboles, crisotilo y talco; óxidos metálicos, como caolín, óxidos de aluminio, de titanio y de hierro; sales metálicas, como tiza, espato pesado y pigmentos inorgánicos, como sulfuro de cadmio y sulfuro de

5 zinc, así como vidrio, entre otros. Preferentemente se emplean caolín (China Clay), silicato de aluminio y co-precipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales fibrosos naturales y sintéticos como wollastonita, fibras metálicas y particularmente de vidrio de diferente longitud, que si procede pueden estar encoladas. Como materiales de relleno orgánicos entran por ejemplo en consideración: carbón, melamina, colofonio, resina de ciclopentadienilo y polímeros por injerto, así como fibras de celulosa, fibras de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster, a base de ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos y/o alifáticos y particularmente fibras de carbono.

10 Los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos pueden utilizarse individualmente o como mezclas y se añaden a la mezcla de reacción más favorablemente en concentraciones del 0,5 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso, relativo al peso de los componentes A) a H), donde sin embargo el contenido en esterillas, fieltros y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar valores hasta el 80% en peso, relativo al peso de los componentes A) a H).

15 Descripciones a fondo sobre los otros auxiliares y aditivos habituales antes citados pueden extraerse de la literatura especializada, por ejemplo, de la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" Vol. XVI, Poliurethanes, Partes 1 y 2, Editorial Interscience Publishers 1962 y/o 1964, o del Manual del Plástico, Poliuretanos, Vol. VII, Editorial Hanser, Múnich, Viena, 1ª y 2ª Edición, 1966 y 1983.

Otro objeto de la presente invención es un componente poliol que contenga:

- del 10 al 90% en peso de los poliesteroles B),
- del 0 al 60% en peso de los otros polioles de poliéster C),
- 20 del 0 al 11% en peso de los polioles de poliéter D),
- del 2 al 50% en peso de agente ignífugo E),
- del 1 al 45% en peso de propelente F),
- del 0,001 al 10% en peso de catalizadores G), y
- del 0,5 al 20% en peso de otros auxiliares y aditivos H),
- 25 en cada caso como se ha definido anteriormente y en cada caso relativo al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso suman el 100% en peso, y donde la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) a componente D) es por lo menos 1.

De manera especialmente preferente, el componente poliol comprende

- del 50 al 90% en peso de los poliesteroles B),
- 30 del 0 al 20% en peso de los demás polioles de poliéster C),
- del 2 al 9% en peso de los polioles de poliéter D),
- del 5 al 30% en peso de agente ignífugo E),
- del 1 al 30% en peso de propelente F),
- del 0,5 al 10% en peso de catalizadores G), y
- 35 del 0,5 al 20% en peso de otros auxiliares y aditivos H),
- en cada caso como se ha definido anteriormente y en cada caso relativo al peso total de los componentes B) a H), donde los % en peso completan hasta el 100% en peso, y donde la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) a componente D) es por lo menos 2.

40 Además, la relación de masas de la suma de los componentes B) y si procede C) respecto al componente D) en los componentes poliol conformes a la invención es generalmente menor que 80, preferentemente menor que 40, de

manera especialmente preferente menor que 30, particularmente menor que 20, de manera especialmente preferente menor que 16 y de manera totalmente preferente menor que 13.

5 Para la producción de las espumas rígidas de poliuretano conformes a la invención se mezclan los poliisocianatos orgánicos A) modificados si procede, los polioles de poliéster B) conformes a la invención especiales, si procede los demás polioles de poliéster C), los polieteroles D) y los demás componentes E) a H) en concentraciones tales, que la razón equivalente de grupos NCO de los poliisocianatos A) respecto de la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de los componentes B), si procede C), así como D) a H), sea de 1 a 6:1, preferentemente de 1,6 a 5:1 y particularmente de 2,5 a 3,5:1.

La invención se describe más a fondo mediante los siguientes ejemplos.

## 10 Ejemplos

### Poliesterol 1 (no conforme a la invención):

15 Producto de esterificación de ácido tereftálico (30,5% molar), ácido oleico (9,2% molar), dietilenglicol (36,6% molar) y un poliol de poliéter (23,7% molar) a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg KOH/g, producido en presencia de imidazol como catalizador de alcoxilación. El poliéter se empleó sin tratamiento en la posterior esterificación. El poliesterol 1 tuvo una funcionalidad hidroxílica de 2,49 y un índice de hidroxilo de 245 mg KOH/g.

### Poliesterol 2 (conforme a la invención):

20 Producto de esterificación de ácido tereftálico (35,4% molar), aceite de soja (2,1% molar), dietilenglicol (44,3% molar) y un poliol de poliéter (18,2% molar) a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg KOH/g, producido en presencia de imidazol como catalizador de alcoxilación. El poliol de poliéter se empleó sin tratamiento en la posterior esterificación. El poliesterol 2 tuvo una funcionalidad hidroxílica de 2,48 y un índice de hidroxilo de 251 mg KOH/g.

### Poliesterol 3 (conforme a la invención):

25 Producto de esterificación de ácido tereftálico (36,0% molar), aceite de soja (1,4% molar), dietilenglicol (46,9% molar) y un poliol de poliéter (15,7% molar) a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg KOH/g, producido en presencia de imidazol como catalizador de alcoxilación. El poliol de poliéter se empleó sin tratamiento en la posterior esterificación. El poliesterol 3 tuvo una funcionalidad hidroxílica de 2,46 y un índice de hidroxilo de 253 mg KOH/g.

### Poliesterol 4 (no conforme a la invención):

30 Producto de esterificación de ácido tereftálico (37,0% molar), aceite de soja (0,7% molar), dietilenglicol (48,2% molar) y un poliol de poliéter (14,1% molar) a base de trimetilolpropano y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 3 y un índice de hidroxilo de 610 mg KOH/g, producido en presencia de imidazol como catalizador de alcoxilación. El poliol de poliéter se empleó sin tratamiento en la posterior esterificación. El poliesterol 4 tuvo una funcionalidad hidroxílica de 2,49 y un índice de hidroxilo de 250 mg KOH/g.

## 35 Determinación de la procesabilidad

Se determinó la procesabilidad, considerando la formación de espuma durante el procesamiento. Si hubiera además grandes burbujas de propelente, que estallaran en la superficie de la espuma y dejaran por consiguiente que esta se rompiera, se denominaría a éste como "purgador" y el sistema no podría procesarse sin problemas. Si no se observara este trastorno, el procesamiento sería posible sin problemas.

## 40 Desarrollo de los gases de escape

El desarrollo de los gases de escape se midió en un calorímetro Cone empleando un láser de helio-neón y un fotodiodo y se determinó según la ISO 5660-2 como desarrollo total de humo [ $\text{m}^2/\text{m}^2$ ] y ASEA [ $\text{m}^2/\text{kg}$ ] (superficie media específica de extinción).

### Producción de espumas rígidas de poliuretano (variante 1):

## ES 2 642 859 T3

Los isocianatos, así como los componentes reactivos con isocianato, se espumaron junto con los propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos, a una razón de mezcla constante de componente polioliol a isocianato de 100:160.

Componente polioliol:

- 40,0 partes en peso poliésterol conforme a los ejemplos y/o ejemplos comparativos
- 27,0 partes en peso polioliol de poliéter con un índice de OH de aproximadamente. 490 mg KOH/g, producido mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla sacarosa/glicerina como molécula iniciadora (66,4% en peso de PO, 20,3% en peso de sacarosa, 13.3% en peso de glicerina)
- 5,5 partes en peso polieterol consistente en el éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxílica 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 Nix Silicone L 6635 (estabilizador conteniendo silicona); aditivos al componente polioliol:
- 5,5 partes en peso pentano S 80:20 (80% en peso de n-pentano y 20% en peso de isopentano)
- aproximadamente. 2,6 partes en peso Agua
- 1,5 partes en peso disolución de acetato potásico (47% en peso en etilenglicol)
- aproximadamente 1,1 partes en peso Dimetilciclohexilamina

5 Componente isocianato:

160 partes en peso de Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo (PMDI) polimérico con una viscosidad de aproximadamente. 500 mPa\*s a 25 °C)

10 Se fabricaron elementos sándwich de 50 mm de grosor según el procedimiento de doble banda. La densidad bruta se ajustó además a 38 +/- 1 g/L para un contenido constante de pentano de 5,5 partes variando el contenido de agua. El tiempo de fraguado se ajustó además a 25 +/- 1 s variando la proporción de dimetilciclohexilamina.

### Producción de espumas rígidas de poliuretano (variante 2):

Los isocianatos, así como los componentes reactivos con isocianato, se espumaron junto con los propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos, a una razón de mezcla constante de componente polioliol a isocianato de 100:180.

15 Componente polioliol

- 40,0 partes en peso poliésterol conforme a los ejemplos y/o ejemplos comparativos;
- 27,0 partes en peso polioliol de poliéter con un índice de OH de aproximadamente. 490 mg KOH/g producido mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla sacarosa/glicerina como molécula iniciadora (composición como variante 1);
- 5,5 partes en peso polieterol consistente en el éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxílica de 2 y un índice de hidroxilo de 200 mg KOH/g;

## ES 2 642 859 T3

25 partes en peso	agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP);
2,5 partes en peso	estabilizador Niox Silicone L 6635 (estabilizador conteniendo silicona); aditivos al componente polioliol;
5,5 partes en peso	pentano S 80:20 (80% en peso de n-pentano y 20% en peso de isopentano);
Aprox. 2,8 partes en peso	agua;
1,5 partes en peso	disolución de acetato potásico (47% en peso de en etilenglicol);
aproximadamente 1,3 partes en peso	dimetilciclohexilamina.

### Componente isocianato

180 partes en peso de Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo (PMDI) polimérico con una viscosidad de aproximadamente. 500 mPa\*s a 25 °C)

- 5 Se fabricaron elementos sándwich de 50 mm de grosor según el procedimiento de doble banda. La densidad bruta se ajustó además a 38 +/- 1 g/L para un contenido constante de pentano de 5,5 partes variando el contenido de agua. El tiempo de fraguado se ajustó además a 25 +/- 1 s variando la proporción de dimetilciclohexilamina.

### Producción de espumas rígidas de poliuretano (variante 3):

Los isocianatos, así como los componentes reactivos con isocianato se espumaron junto con los propelentes, catalizadores y todos los demás aditivos a una razón de mezcla constante de polioliol a isocianato de 100:200.

### 10 Componente polioliol:

40,0 partes en peso	poliesterol conforme a los ejemplos y/o ejemplos comparativos;
27,0 partes en peso	polioliol de poliéter con un índice de OH de aproximadamente 490 mg de KOH/g producido mediante poliadición de óxido de propileno a una mezcla sacarosa/glicerina como molécula iniciadora (composición como variante 1);
5,5 partes en peso	polieterol consistente en el éter de etilenglicol y óxido de etileno con una funcionalidad hidroxílica de 2 y un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g;
25 partes en peso	agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP);
2,5 partes en peso	estabilizador Niox Silicone L 6635 (estabilizador conteniendo silicona);
5,5 partes en peso	pentano S 80:20;
aproximadamente 3,1 partes en peso	agua;
1,5 partes en peso	disolución de acetato potásico (47% en peso de en etilenglicol);
aproximadamente 1,5 partes en peso	dimetilciclohexilamina

### Componente isocianato:

## ES 2 642 859 T3

200 partes en peso de Lupranat® M50 (diisocianato de metilendifenilo (PMDI) polimérico con una viscosidad de aproximadamente. 500 mPa\*s a 25 °C).

5 Se fabricaron elementos sándwich de 50 mm de grosor según el procedimiento de doble banda. La densidad bruta se ajustó además a 38 +/- 1 g/L para un contenido constante de pentano de 5,5 partes variando el contenido de agua. El tiempo de fraguado se ajustó además a 25 +/- 1 s variando la proporción de dimetilciclohexilamina.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

10 La Tabla 1 demuestra, que en las espumas rígidas de poliuretano conformes a la invención con proporción creciente de triglicérido de ácido graso en el poliésterol usado se mejoran las propiedades de procesamiento. Las espumas rígidas elaboradas a partir de los poliésteroles 1 y 2 pudieron producirse en todas las variantes, es decir con todas las relaciones de mezcla (160/180/200), sin problemas y con buena superficie. La espuma rígida producida a partir del poliéster 3 no pudo producirse en la variante 3 (razón de mezcla 200) sin problemas y sólo con defectos superficiales. La espuma rígida producida a partir del poliéster 4 no pudo producirse en ninguna de las variantes y ninguna de las razones de mezcla sin problemas. Los elementos de todas las tres variantes mostraron claros defectos superficiales.

15 Tabla 1: Resultados de los ensayos para la producción de elementos sándwich de 50 mm de grosor según el procedimiento de doble banda

Variante	1	2	3
Razón de mezcla	160	180	200
Poliésterol 1			
Evaluación visual	buena	buena	buena
Procesamiento	sin problemas	sin problemas	sin problemas
Poliésterol 2			
Evaluación visual	buena	buena	buena
Procesamiento	sin problemas	sin problemas	sin problemas
Poliésterol 3			
Evaluación visual	buena	buena	defectos superficiales
Procesamiento	sin problemas	sin problemas	purgador
Poliésterol 4			
Evaluación visual	defectos superficiales	defectos superficiales	defectos superficiales
Procesamiento	purgador	purgador	purgador

20 Tabla 2: Resultados del desarrollo de humo de los exámenes de calorímetro Cone según la ISO 5660 partes 1 y 2 con muestras de espuma de elementos sándwich de 50 mm de grosor, obtenidos por el procedimiento de doble banda

Variante	1
Razón de mezcla	160
Poliésterol 1	

## ES 2 642 859 T3

Desarrollo total de humo [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	990
ASEA [m <sub>2</sub> /kg]	523
Poliesterol 2	
Desarrollo total de humo [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	929
ASEA [m <sub>2</sub> /kg]	509
Poliesterol 3	
Desarrollo total de humo [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	832
ASEA [m <sub>2</sub> /kg]	457
Poliesterol 4	
Desarrollo total de humo [m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]	650
ASEA [m <sub>2</sub> /kg]	363

La Tabla 2 demuestra, que con un contenido decreciente de triglicérido de ácido graso en el poliesterol usado se reduce el desarrollo de gases de escape.



**REIVINDICACIONES**

1. Poliesterol obtenible mediante reacción de
  - b1) del 10 al 70% molar de por lo menos un compuesto, seleccionado del grupo constituido por ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de polietileno, anhídridos del ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido isoftálico,
- 5 b2) del 0,8 al 3,2% molar de un triglicérido de ácido graso,
  - b3) del 10 al 70% molar de un diol, seleccionado del grupo constituido por etilenglicol, dietilenglicol y polietilenglicoles,
  - b4) del 5 al 50% molar de un poliol de poliéter con una funcionalidad mayor que 2, donde por kg del poliesterol se utilizan por lo menos 200 mmol del componente b4),
- 10 donde la suma de los componentes b1) a b4) da el 100% molar.
2. Poliesterol según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol de poliéter b4) es un poliol de poliéter con una funcionalidad mayor que 2, obtenido mediante alcoxilación de un poliol con una funcionalidad superior a 2.
3. Poliesterol según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el poliol de poliéter b4) se obtiene mediante alcoxilación de un triol, seleccionado del grupo constituido por trimetilolpropano, glicerina y sus mezclas.
- 15 4. Poliesterol según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el poliol de poliéter b4) se obtiene mediante alcoxilación con óxido de etileno.
5. Poliesterol según la reivindicación 4, caracterizado porque el poliol de poliéter b4) se obtiene mediante alcoxilación con óxido de etileno en presencia de un catalizador de alcoxilación amínico.
- 20 6. Poliesterol según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente b1) se selecciona del grupo constituido por ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de polietileno, anhídridos del ácido tereftálico y ácido ftálico.
7. Poliesterol según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el triglicérido de ácido graso b2) se selecciona del grupo constituido por aceite de soja, aceite de colza, sebo y sus mezclas.
8. Poliesterol según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el diol b3) es dietilenglicol.
- 25 9. Poliesterol según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque por kg de poliesterol se utilizan por lo menos 400 mmol del poliol de poliéter b4).
10. Poliesterol según una de las reivindicaciones 1 a 9 con una funcionalidad media mayor que o igual a 2.
11. Procedimiento para la producción de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato comprendiendo la transformación de
  - 30 A) por lo menos un poliisocianato,
  - B) por lo menos un poliesterol según una de las reivindicaciones 1 a 10,
  - C) opcionalmente uno o varios otros polioles de poliéster, que se distinguen de aquellos del componente B),
  - D) opcionalmente uno o varios polioles de poliéter,
  - E) opcionalmente uno o varios agentes ignífugos,
  - 35 F) uno o varios propelentes,
  - G) uno o varios catalizadores, y
  - H) opcionalmente otros auxiliares o aditivos.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es por lo menos 1.
13. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) al componente D) es menor que 80.
- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque la relación de masas de los poliesteroles B) respecto de los demás polioles de poliéster C) asciende a por lo menos 0,1.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque no se emplea ningún otro poliol de poliéster C).
- 10 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque como componente D) solamente se emplea polietilenglicol.
17. Espuma rígida de poliuretano, obtenible por el procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 12 a 16.
18. Empleo de las espumas rígidas de poliuretano conformes a la reivindicación 17 para la producción de elementos sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles.
19. Componente poliol que contiene
- 15 B) del 10 al 90% en peso de poliesteroles según una de las reivindicaciones 1 a 10,
- C) del 0 al 60% en peso de otros polioles de poliéster C), que se distinguen de aquellos del componente B),
- D) del 0 al 11% en peso de polioles de poliéter,
- E) del 2 al 50% en peso de agente ignífugo,
- F) del 1 al 45% en peso de propelente,
- 20 G) del 0,001 al 10% en peso de catalizadores, y
- H) del 0,5 al 20% en peso de otros auxiliares o aditivos,
- donde la suma de los componentes B) a H) asciende al 100%, y donde la relación de masas de la suma de los componentes B) y C) a componente D) es por lo menos 1.