(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 673 860**

(51) Int. CI.:

C08G 18/76 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2015 PCT/EP2015/051569**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121057**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2015 E 15702428 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3105274**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano y espumas rígidas de poliisocianurato**

(30) Prioridad:

11.02.2014 EP 14154645

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KALUSCHKE, TOBIAS y
KAMPF, GUNNAR

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano y espumas rígidas de poliisocianurato

La presente invención se refiere a polioles de poliéster que pueden obtenerse o se obtienen mediante esterificación de 10 a 70% molar de al menos un compuesto del grupo compuesto por ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídrido de ácido ftálico (PSA), ácido ftálico y ácido isoftálico, 0,1 a 30 % molar de uno o de varios ácidos grasos y/o derivados de ácido graso, 10 a 70 % molar de uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilados de los mismos, 5 a 70 % molar de un poliol de poliéter que se prepara mediante alcoxilación de una molécula aromática iniciadora con una funcionalidad mayor o igual a 2 a 70% molar de un tri- o poliol distinto de poliol de poliéter, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes empleados, en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados, sumados, dan 100% molar. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato el cual comprende la conversión de un componente isocianato con un componente poliol (PK) que contiene un poliol de poliéster según la invención y otros componentes; al componente de poliol como tal, así como a las espumas rígidas de poliuretano o a las espumas rígidas de poliisocianurato que pueden obtenerse o se obtienen según un procedimiento de la invención. La presente invención también se refiere al uso de un poliol de poliéster (P1) según la invención para la preparación de espuma rígida de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato.

La preparación de espumas rígidas de poliuretano mediante la conversión de di- o poliisocianatos orgánicos u orgánicos modificados con un compuesto de alto peso molecular que tiene al menos dos átomos de hidrógeno reactivos, principalmente con polioles de poliéter provenientes de la polimerización de óxido de alquileno o polioles de poliéster provenientes de la policondensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos en presencia de catalizadores de poliuretano, agentes de alargamiento de cadena y/o de reticulación, agentes propelentes y otros materiales adyuvantes y aditivos es conocida per se y se describe en numerosas publicaciones de patentes y de literatura.

En el contexto de la presente divulgación se usan de manera equivalente los términos "poliol de poliéster", "poliesterol", "alcohol de poliéster" y la abreviatura "PESOL".

Al emplear polioles de poliéster para la preparación de espuma rígida de poliuretano, es habitual emplear policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y alcanodioles y/o -trioles o dioles de éter. Pero también es posible transformar desechos de poliéster y aquí principalmente desechos de tereftalato de polietileno (PET) y de tereftalato de polibutileno (PBT). Para esto se conoce y se describe toda una serie de procedimientos. El fundamento de algunos procedimientos es la conversión del poliéster en un diéster del ácido tereftálico, por ejemplo, en tereftalato de dimetilo. A manera de ejemplo, en las publicaciones DE-A 100 37 14 y US 5,051,528 se describen transesterificaciones de este tipo empleando metanol y catalizadores de transesterificación.

Se sabe además que los ésteres a base de ácido tereftálico son superiores a los ésteres a base del ácido ftálico con respecto al comportamiento frente al fuego, tal como se describe, por ejemplo, en la publicación WO 2010/043624. Esta propiedad es importante ante todo en el sector de la construcción en la cual se usan espumas rígidas de poliuretano y de poliisocianurato.

Sin embargo, el problema del comportamiento de las espumas rígidas de PU requiere optimización adicional en caso de incendio, ya que se plantean requisitos cada vez más altos a los materiales.

La adición de agentes ignífugos es complicada porque mediante la adición de cantidades más grandes de agentes ignífugos se afectan las propiedades de la espuma rígida obtenida de poliuretano o poliisocianurato. Por consiguiente, el objetivo fundamental de la invención consistió en proporcionar componentes estructurales apropiados para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o poliisocianurato que mejoren el comportamiento contra el fuego, es decir, el comportamiento en el caso de un incendio, de la espuma de poliuretano o poliisocianurato rígida preparada con estos y al mismo tiempo que no tengan ningún efecto adverso sobre las demás propiedades de la espuma rígida.

A partir del estado de la técnica, por consiguiente, el objetivo fundamental de la presente invención fue proporcionar espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato que presentan buenas propiedades de protección anti-incendio y buenos perfiles de propiedades para las aplicaciones en el sector de la construcción.

Otro objetivo fundamental de la presente invención consistió en proporcionar polioles de poliéster que son adecuados para la preparación de espuma de poliuretano o de poliisocianurato y que optimizan el comportamiento frente al incendio de la espuma rígida de poliuretano o poliisocianurato preparada con estos.

De acuerdo con la invención, este objetivo se logra mediante un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v)

(i) 10 a 70 % molar de al menos un compuesto del grupo que se compone de ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídrido de ácido ftálico (PSA), ácido ftálico y ácido isoftálico,

(ii) 0,1 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácido graso,

(iii) 10 a 70 % molar de uno o de varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

(iv) 5 a 70 % molar de un poliol de poliéter, preparado mediante la alcoxilación de una molécula aromática iniciadora con una funcionalidad mayor o igual a 2,

(v) 0 a 70 % molar de un tri- o poliol distinto del componente (iv), en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes (i) a (v) empleados suman 100 % molar.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato que comprende la conversión de

A) un componente (A) que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de diisocianatos orgánicos, diisocianatos orgánicos modificados, poliisocianatos orgánicos y poliisocianatos orgánicos modificados, con

B) un componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) al menos un poliol de poliéster (P1) tal como se ha descrito previamente,

(b2) al menos un agente ignífugo,

(b3) al menos un agente propelente,

(b4) al menos un catalizador.

La invención se explica a continuación más detalladamente. Las combinaciones de formas preferidas de realización no dejan el contexto de la presente invención. Esto aplica principalmente con respecto a las formas preferiblemente caracterizadas de realización de los componentes individuales de la presente invención. Las formas de realización expuestas a continuación en el contexto de los componentes se refieren tanto al procedimiento según la invención y a las espumas rígidas obtenidas de esta manera, como también a los componentes de poliol y polioles de poliéster según la invención.

El poliol de poliéster (P1) puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v). Sorprendentemente se ha mostrado que el poliol de poliéster (P1) según la invención y la composición especial de los componentes (i) a (v) en la preparación del poliol de poliéster al usar el poliol de poliéter (P1) para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato conduce a materiales con propiedades de protección que fueron particularmente buenas.

En tal caso, como componente (i) se emplea al menos un compuesto del grupo que se compone de ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídrido de ácido ftálico (PSA), ácido ftálico y ácido isoftálico en una cantidad en el intervalo de 10 a 70 % molar. Como componente (ii) se emplea uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácido graso en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 30 % molar. Como componente (iii) se emplea uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos en una cantidad en el intervalo de 10 a 70 % molar. Como componente (iv) se emplea según la invención un poliol de poliéter preparado mediante la alcoxilación de una molécula aromática iniciadora con una funcionalidad mayor o igual a 2 en una cantidad en el intervalo 5 a 70 % molar. Finalmente, como componente (v) se emplea un tri- o poliol distinto del componente (iv) en una cantidad en el intervalo de 0 a 70 % molar. En esto, los datos de cantidades en cada caso se refieren a la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

En el contexto de la presente invención, se usan de manera equivalente los términos "poliol de poliéster" y "poliesterol", igualmente los términos "poliol de poliéter" y "polieterol".

De acuerdo con la invención, el componente (i) se emplea en una cantidad en el intervalo 10 a 70 % molar, respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes (i) a (v) empleados suman 100 % molar. De manera preferente, el componente (i) se emplea en cantidades de 15 a 65 % molar, de modo particularmente preferido de 18 a 60 % molar, más específicamente de 20 a 50 % molar y todavía más especialmente de 25 a 40 % molar, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes (i) a (v) empleados suman 100 % molar.

De acuerdo con la invención, el componente (ii) se emplea en una cantidad en el intervalo 0,1 a 30 % molar respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes (i) a (v) empleados suman 100 % molar. De preferencia el componente (ii) se usa en cantidades de 0,5 a 30 % molar, de modo particularmente preferido 1 a 25 % molar, más específicamente 2 a 20 % molar, todavía más especialmente 3 a 14 %

molar y especialmente 8 a 14 % molar, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

De acuerdo con la invención, el componente (iii) se emplea en una cantidad en el intervalo 10 a 70 % molar, respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar. De preferencia, el componente (iii) se emplea en cantidades de 20 a 60 % molar, de modo particularmente preferido 25 a 55 % molar, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

De acuerdo con la invención, el componente (iv) se emplea en una cantidad en el intervalo 5 a 70 % molar, respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar. De preferencia el componente (iv) se emplea en cantidades de 5 a 60 % molar, de modo particularmente preferido 5 a 50 % molar, más específicamente 10 a 35 % molar, todavía más especialmente 12 a 30 % molar, y en especial 12 a 18 % molar, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

De acuerdo con la invención, el componente (v) se emplea en una cantidad en el intervalo 0 a 70 % molar, respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar. De preferencia, al usar el componente (v), este se emplea en cantidades de 5 a 60 % molar, de modo particularmente preferido 5 a 50 % molar, más específicamente 10 a 35 % molar, todavía más especialmente 12 a 30 % molar, y en especial 12 a 18 % molar, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar. De acuerdo con la invención, también es posible que el componente (v) se emplee en una cantidad de 0 % molar. Según una forma alternativa de realización, el componente (v) se emplea en cantidades de 0 a 18 % molar, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

Por consiguiente, la presente invención, de acuerdo con otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtienen mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como se han descrito previamente, en cuyo caso los componentes (i) a (v) se emplean en las siguientes cantidades

Componente (i) en una cantidad en el intervalo 25 a 40 % molar,

Componente (ii) en una cantidad en el intervalo 8 a 14 % molar,

Componente (iii) en una cantidad en el intervalo 25 a 55 % molar,

Componente (iv) en una cantidad en el intervalo 12 a 18 % molar, y

Componente (v) en una cantidad en el intervalo 0 a 18 % molar,

en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

Además, la presente invención, de acuerdo con otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtienen mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como han sido descritos previamente, en cuyo caso los componentes (i) a (v) se emplean en las siguientes cantidades

Componente (i) en una cantidad en el intervalo 25 a 40 % molar,

Componente (ii) en una cantidad en el intervalo 8 a 14 % molar,

Componente (iii) en una cantidad en el intervalo 25 a 55 % molar,

Componente (iv) en una cantidad en el intervalo 12 a 18 % molar, y

Componente (v) en una cantidad de 0 % molar,

en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

De acuerdo con una forma alternativa de realización, la presente invención también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como se han descrito previamente, en cuyo caso los componentes (i) a (v) se emplean en las siguientes cantidades

Componente (i) en una cantidad en el intervalo 25 a 40 % molar,

Componente (ii) en una cantidad en el intervalo 8 a 14 % molar,

Componente (iii) en una cantidad en el intervalo 25 a 55 % molar,

Componente (iv) en una cantidad en el intervalo 12 a 18 % molar, y

Componente (v) en una cantidad en el intervalo 12 a 18 % molar, en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

De acuerdo con la invención el componente (i) es al menos un compuesto del grupo que se compone de ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídrido de ácido ftálico (PSA), ácido ftálico y ácido isoftálico. De preferencia, el componente (i) presenta al menos un compuesto del grupo que se compone de ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídrido de ácido ftálico (PSA) y ácido ftálico, de modo particularmente preferido que se compone de ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT) y tereftalato de polietileno (PET). De modo principalmente preferido, el componente (i) contiene al menos un compuesto del grupo que se compone de ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo (DMT). En especial, el componente (i) se compone de ácido tereftálico.

Por consiguiente, la presente invención, según otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtienen mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como han sido descritos previamente, en cuyo caso el componente (i) se selecciona del grupo que se compone de ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo (DMT).

De acuerdo con la invención, el componente (ii) es uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácido graso. En una forma de realización de la invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso según el componente (ii) se selecciona del grupo compuesto por aceite de ricino, ácidos polihidroxigrasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de borraja, aceite de soja, aceite de semilla de trigo, aceite de colza, aceite de semilla de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino falso, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosa mosqueta, aceite de cardo, aceite de nuez, sebo animal tal como, por ejemplo, sebo vacuno, ácidos grasos, ácidos grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α- y γ-linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

En una forma preferida de realización de la presente invención, el ácido graso o el derivado de ácido graso (ii) se seleccionan del grupo que se compone de ácido oleico, aceite de soja, aceite de colza o sebo vacuno y en especial ácido oleico.

La adición de ácido graso o un derivado de ácido graso mejora, entre otras cosas, la solubilidad del agente propelente durante la preparación de espumas de poliuretano.

Por consiguiente, la presente invención, según otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como se han descrito previamente en, en cuyo caso el componente (ii) se selecciona del grupo que se compone de ácido oleico, aceite de soja, aceite de colza y sebo.

De acuerdo con la invención, el componente (iii) contiene uno o varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilados de los mismos. De preferencia, el diol alifático o cicloalifático se selecciona del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol y 3-metil-1,5-pentandiol y alcoxilados, preferiblemente etoxilados, de los mismos. De modo particularmente preferido, el diol alifático se selecciona del grupo que se compone de polietilenglicol (PEG), dietilenglicol (DEG) y monoetilenglicol (MEG), de modo particularmente preferido que se compone de dietilenglicol (DEG) y monoetilenglicol (MEG), principalmente dietilenglicol (DEG).

Por consiguiente, la presente invención, según otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como se han descrito previamente, en cuyo caso el componente (iii) se selecciona del grupo que se compone de dietilenglicol (DEG) y monoetilenglicol (MEG).

De acuerdo con la invención, el componente (iv) es un poliol de poliéter que se prepara mediante la alcoxilación de una molécula aromática iniciadora con una funcionalidad mayor o igual a 2. Ejemplos de tales moléculas aromáticas iniciadoras son, por ejemplo, ácidos di- y policarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido isoftálico, bisfenol A, anilina y sus derivados, cualquier tipo de isómeros de difenilmetandiamina (MDA), MDA

polimérico (pMDA) y todo tipo de isómeros de toluendiamina (TDA). Preferiblemente no se usan ácidos carboxílicos aromáticos en calidad de iniciadores. De modo particularmente preferido, el iniciador se selecciona del grupo que se compone de bisfenol A, anilina y sus derivados, MDA, pMDA y TDA, de modo particularmente preferido que se compone de bisfenol A, MDA, pMDA y TDA, más preferiblemente que se compone de MDA, pMDA y TDA y en especial que se compone de MDA y TDA, más preferiblemente TDA.

Particularmente se prefiere el uso de una mezcla de isómeros de toluendiamina (TDA) en calidad de iniciadores con un contenido de isómeros que tienen una posición vecinal de los dos grupos amino, uno con respecto al otro, de al menos 50 % en peso, de preferencia al menos 70 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 80 % en peso, más específicamente al menos 90 % en peso y en especial al menos 95 % en peso.

De preferencia, se emplea un poliol de poliéter (iv) con una funcionalidad mayor a 2 el cual ha sido preparado mediante alcoxilación de un poliol aromático con una funcionalidad mayor o igual a 3.

En términos generales, el poliol de poliéter (iv) presenta una funcionalidad mayor a 2. De preferencia, presenta una funcionalidad mayor o igual a 2,7, principalmente mayor o igual a 2,9, más especialmente mayor o igual a 3,5. En términos generales, presenta una funcionalidad menor o igual a 6, preferiblemente menor o igual a 5, de modo particularmente preferido menor o igual a 4.

En una forma particularmente preferida de realización, el poliol de poliéter (iv) puede obtenerse o se obtiene mediante alcoxilación con óxido de etileno. Fue encontrado que el empleo de estos compuestos conduce a espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato con propiedades mejoradas de protección frente a incendio.

Según una forma de realización de la presente invención, el poliol de poliéter (iv) puede obtenerse mediante reacción de un poliol aromático con una funcionalidad mayor que 2 con óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente con óxido de etileno. En una forma particularmente preferida de realización de la presente invención, el componente (iv) se prepara mediante polimerización aniónica de óxido de propileno o de óxido de etileno, preferiblemente óxido de etileno, en presencia de catalizadores de alcoxilación tales como hidróxidos de metal alcalino como hidróxido de sodio o de potasio (KOH), o alcóxidos de metal alcalino tales como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores amínicos de alcoxilación tales como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de los mismos, usando al menos una molécula aromática iniciadora. Catalizadores de alcoxilación preferidos son en este caso KOH y catalizadores de alcoxilación amínicos. Ya que al usar KOH como catalizador de alcoxilación tiene que neutralizarse primero el poliéter y tiene que separarse la sal de potasio resultante antes de que el poliéter puede emplearse en la esterificación como componente (iv), se prefiere el uso de catalizadores de alcoxilación amínicos. Los catalizadores de alcoxilación amínicos preferidos se seleccionan del grupo que se compone de dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y derivados de imidazol, así como mezclas de los mismos, de modo particularmente preferido imidazol.

De preferencia, el poliol de poliéter (iv), que ha sido preparado mediante alcoxilación de una molécula aromática iniciadora que tiene una funcionalidad mayor o igual a 2, presenta un índice de OH mayor o igual a 100, preferiblemente mayor o igual a 200, de modo particularmente preferido mayor o igual a 300, más específicamente mayor o igual a 400 y en especial mayor o igual a 500 mg KOH/g.

Además, el poliol de poliéter (iv) que ha sido preparado mediante la alcoxilación de una molécula aromática iniciadora que tiene una funcionalidad mayor o igual a 2, presenta preferiblemente un índice de OH menor o igual a 1800, aún más preferiblemente menor o igual a 1200, de modo particularmente preferido menor o igual a 1000, más específicamente menor o igual a 800, en especial menor o igual a 700 y específicamente menor o igual a 600 mg KOH/g.

En una forma particularmente preferida de realización de la invención, el poliéter poliol (iv) se compone del producto de reacción de la toluendiamina (TDA) con óxido de etileno, en cuyo caso el índice de OH del poliol de poliéter (iv) se encuentra en el intervalo de 400 a 800 mg de KOH/g, preferiblemente 500 a 600 mg de KOH/g, y se usa imidazol como catalizador de alcoxilación.

Por consiguiente, la presente invención, en otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como han sido descritos previamente, en cuyo caso el componente (iv) puede obtenerse o se obtiene mediante etoxilación de un poliol aromático que tiene una funcionalidad superior a 2.

Por consiguiente, la presente invención, según otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como se han descrito previamente, en cuyo caso el componente (iv) puede obtenerse o se obtiene mediante etoxilación de una composición que se compone de isómeros de toluendiamina y el contenido de isómeros de toluendiamina en la composición, que tienen una posición vecina de ambos grupos de amino, es de al menos 90% en peso.

De acuerdo con la invención, como componente (v) crea un tri- o un poliol distinto del componente (iv). De preferencia, el tri- o poliol (v), que es distinto del componente (iv) se selecciona del grupo que se compone de polioles que tienen una funcionalidad superior o igual a 3, o alcóxidos, preferiblemente etoxilados, de los mismos. El uso de óxido de etileno conduce a espumas rígidas con propiedades mejoradas anti-incendio.

Como ejemplos de polioles que tienen una funcionalidad superior o igual a 3, pueden mencionarse principalmente: glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, poliglicerina, así como sus alcoxilados.

De preferencia, en el contexto de la presente invención, el poliol (v) se selecciona del grupo que se compone de glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol así como sus alcoxilados; de modo particularmente preferido se usa glicerina, trimetilolpropano así como sus alcoxilados, más especialmente glicerina así como sus alcoxilados, específicamente alcoxilados de glicerina y en especial etoxilados de glicerina.

Según una forma particularmente preferida de realización de la presente invención, el componente (v) se prepara mediante polimerización aniónica de óxido de propileno u óxido de etileno, preferiblemente óxido de etileno, en presencia de catalizadores de alcoxilación tales como hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio o de potasio o alcóxidos de metal alcalino tales como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o isopropilato de potasio, o catalizadores de alcoxilación amínicos tales como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y derivados de imidazol y mezclas de los mismos, usando al menos una molécula iniciadora. Catalizadores de alcoxilación preferidos son en este caso KOH y catalizadores de alcoxilación amínicos. Puesto que al usar KOH como un catalizador de alcoxilación primero tiene que neutralizarse el poliéter y tiene que separarse la sal de potasio resultante, antes de que se emplee el poliéter como componente (v) en la esterificación, se prefiere el uso de catalizadores de alcoxilación amínicos. Los catalizadores de alcoxilación amínicos se seleccionan del grupo que contiene dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y derivados de imidazol así como mezclas de los mismos, de modo particularmente preferido imidazol.

De preferencia, el tri- o poliol (v) presenta un índice de OH en el intervalo 150 a 1250 mg KOH/g, preferiblemente de 300 a 950 mg KOH/g, de modo particularmente preferido 500 a 800 mg KOH/g.

De preferencia se usa el poliéter (v) en el contexto de la presente invención se la funcionalidad media de los iniciadores aromáticos usados para la preparación del componente (iv) es inferior a 3, de preferencia inferior a 2,8, de modo particularmente preferido inferior a 2,6, más específicamente inferior a 2,4 y en especial inferior a 2,2.

De preferencia, los componentes (iv) y (v) se emplean en tales cantidades que por kg del poliol de poliéster (P1) obtenidos según la invención se usan al menos 200 mmol, preferiblemente al menos 400 mmol, de modo principalmente preferido al menos 600 mmol, de modo especialmente preferido al menos 800 mmol, en especial al menos 1000 mmol de los constituyentes de los componentes (iv) y (v) con una funcionalidad OH superior o igual a 3.

De preferencia, en el contexto de la presente invención, como componente (iv) se usa un producto de alcoxilación de un poliol aromático que tiene una funcionalidad superior o igual a 3 y no se usa un componente (v). De preferencia, en este caso el poliol aromático que se usa para la preparación del componente (iv) es MDA o TDA, de preferencia TDA.

De preferencia, el poliol de poliéster (P1) según la invención presenta una funcionalidad media promedio de número superior o igual a 2, preferiblemente superior a 2, de modo particularmente preferido superior a 2,2 y principalmente superior a 2,3, lo cual conduce a una densidad superior de reticulación del poliuretano preparado con este y, por lo tanto, conduce a mejores propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano.

Para la preparación de los polioles de poliéster (P1), pueden policondensarse los componentes (i) a (v) sin catalizador o de preferencia en presencia de catalizadores de esterificación, de manera conveniente en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, en la masa fundida a temperaturas de 150 a 280 °C, de preferencia 180 a 260 °C, opcionalmente a presión reducida hasta el índice ácido deseado que es ventajosamente inferior a 10, de preferencia inferior a 2. Según una forma preferida de realización, la mezcla de esterificación es policondensada a las temperaturas antes mencionadas hasta un índice ácido de 80 a 20, de preferencia 40 a 20, a presión normal y, a continuación, bajo una presión inferior a 500 mbares, de preferencia 40 a 400 mbares. Como catalizadores de esterificación se toman en consideración, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño, en forma de metales, óxidos de metal o sales de metal. Sin embargo, la policondensación también puede realizarse en fase líquida en presencia de agentes de dilución y/o de arrastre tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para eliminar mediante destilación azeotrópica el agua de condensación.

Para la preparación de los polioles de poliéster (P1), los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o sus derivados y los alcoholes polihídricos son policondensados ventajosamente en una proporción molar de 1 : 1 a 2,2, de preferencia de 1 : 1,05 a 2,1 y de modo particularmente preferido de 1 : 1,1 a 2,0.

Los polioles de poliéster (P1) según la invención presentan en términos generales un peso molecular promedio de número de 300 g/mol a 3000 g/mol, de preferencia 400 g/mol a 1000 g/mol y principalmente de 450 g/mol a 800 g/mol.

Por consiguiente, la presente invención, según otra forma de realización, también se refiere a un poliol de poliéster (P1) que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v) tal como han sido descritos previamente, en cuyo caso el poliol de poliéster (P1) tiene un peso molecular promedio de número en el intervalo 450 g/mol a 800 g/mol.

Los polioles de poliéster (P1) según la invención pueden emplearse ventajosamente en la preparación de poliuretanos y poliisocianuratos, principalmente de espumas rígidas de poliuretano- o de poliisocianurato. La preparación de poliuretanos es conocida fundamentalmente del estado de la técnica. Además, habitualmente reaccionan un componente isocianato y un componente poliol usando catalizadores y propelentes.

El uso de poliol de poliéster (P1) según la invención en el componente de poliol conduce a espumas de poliuretano o de poliisocianurato con un comportamiento ventajoso en caso de incendio.

Para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano según el procedimiento de la invención, además de los polioles de poliéster (P1) según la invención antes descritas, se usan los componentes estructurales conocidos per se.

Según otro aspecto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, el cual comprende la reacción de A) un componente (A) que contienen al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de diisocianatos orgánicos, diisocianatos orgánicos modificados, poliisocianatos orgánicos y poliisocianatos orgánicos modificados, con

B) un componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) al menos un poliol de poliéster (P1) tal como se ha descrito previamente,

(b2) al menos un agente ignífugo,

(b3) al menos un agente propelente,

(b4) al menos un catalizador.

El componente de poliol (PK) contiene de acuerdo con la invención al menos un poliol de poliéster (P1) y puede contener otros compuestos que son reactivos frente a isocianatos, principalmente otros polioles de poliéster o polioles de poliéter.

Por consiguiente, la presente invención, según otra forma de realización, también se refiere a un procedimiento para la preparación de espuma rígida de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato tal como han sido descritas previamente, en cuyo caso el componente de poliol (PK) contiene uno o varios de los siguientes compuestos

(b1.2) al menos un poliol de poliéster (P2), que se diferencia del poliol de poliéster (P1),

(b1.3) al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de polieteroles (P3), compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación,

(b5) otros adyuvantes y/o aditivos.

De acuerdo con la invención, el componente (A) contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por diisocianatos orgánicos, diisocianatos orgánicos modificados, poliisocianatos orgánicos y poliisocianatos orgánicos modificados.

Por poliisocianato en el contexto de la presente invención se entiende un compuesto orgánico que contiene más de dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir que la funcionalidad es superior a 2. Por diisocianato en el contexto de la presente invención se entiende un compuesto orgánico que contiene dos grupos isocianato reactivos por molécula, es decir que la funcionalidad es 2.

Como diisocianatos o poliisocianatos orgánicos o modificados de modo orgánico, contenidos en el componente (A), se toman en consideración los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y, de preferencia, aromáticos polifuncionales, conocidos per se. Isocianatos polifuncionales de este tipo son conocidos per se o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos per se. Los isocianatos polifuncionales también pueden emplearse principalmente como mezclas, de modo que el componente (A) contiene en este caso diferentes isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que se toman en consideración como compuestos contenidos en el componente (A) presentan dos (diisocianatos) o más de dos (poliisocianatos) grupos isocianato por molécula.

En particular pueden mencionarse principalmente: diisocianatos de alquileno con 4 a 12 átomos de carbono en el residuo de alquileno, tal como diisocianato de 1,12-dodecano, 1,4-diisocianato de 2-etiltetrametileno, 1,5-diisocianato

de 2-metil-pentametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno y de preferencia 1,6-diisocianato de hexametileno; diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, así como mezclas cualesquiera de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), diisocianatos de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno, así como las mezclas correspondientes de isómeros, diisocianatos de 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diciclohexilmetano así como las mezclas correspondientes de isómeros, y de preferencia poliisocianatos aromáticos, como diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno y las mezclas correspondientes de isómeros, diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y las mezclas correspondientes 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 crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno.

Principalmente son adecuados el diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianatos 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/u octametileno,1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-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'-diciclohexilmetano.

Con frecuencia también se usan poliisocianatos modificados, es decir productos que se obtienen mediante conversión química de poliisocianatos orgánicos y que presentan al menos dos grupos isocianato reactivos por molécula. Principalmente pueden mencionarse poliisocianatos que contienen grupos de éster, urea, biureta, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, carbamato y/o uretano.

Particularmente se prefieren como poliisocianatos en el contexto de la presente invención:

a) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de tolueno (TDI), principalmente 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;

b) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), principalmente 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligoméricos que también se designa como polifenilpolimetilenisocianato o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano antes mencionados, o MDI crudo, el cual se genera durante la preparación de MDI, o mezclas de al menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular antes mencionado;

c) mezclas de al menos un isocianato aromático según la forma de realización a) y al menos un isocianato aromático según la forma de realización b).

Como poliisocianato en el contexto de la presente invención muy particularmente se prefiere un diisocianato de difenilmetano polimérico. Un diisocianato de difenilmetano polimérico (llamado MDI en lo sucesivo) es una mezcla de MDI de dos núcleos y productos oligoméricos de condensación y, por lo tanto, derivados de diisocianato de difenilmetano (MDI). Los poliisocianatos también pueden estructurarse a partir de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI polimérico.

MDI polimérico contiene, además de MDI de dos núcleos, uno o varios productos de condensación de varios núcleos del MDI con una funcionalidad de más de 2, principalmente 3 o 4 o 5. Se conoce MDI polimérico y con frecuencia se designa polifenilpolimetilenisocianato o incluso MDI oligoméricos. El MDI polimérico está constituido habitualmente de una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Habitualmente se emplea MDI polimérico en mezcla con MDI monomérico.

La funcionalidad (media) de un poliisocianato que contiene MDI polimérico puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, principalmente de 2,3 a 4, principalmente de 2,4 a 3,5. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es principalmente el MDI crudo que se obtiene al preparar MDI como producto intermedio.

Son conocidos los isocianatos polifuncionales o las mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI y se venden, por ejemplo, por la BASF Polyurethanes GmbH bajo el nombre Lupranat®.

De preferencia, la funcionalidad del componente (A) es de al menos dos, principalmente al menos 2,2 y de modo particularmente preferido de al menos 2,4. La funcionalidad del componente (A) es preferiblemente de 2,2 a 4 y de modo particularmente preferido de 2,4 a 3.

De preferencia, el contenido de grupos isocianatos del componente (A) es de 5 a 10 mmol/g, principalmente de 6 a 9 mmol/g, de modo particularmente preferido de 7 a 8,5 mmol/g. El experto en la materia sabe que el contenido de grupos isocianatos en mmol/g y el llamado peso de equivalencia en g/equivalente se encuentran en una proporción recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g resulta del contenido en % en peso de acuerdo con ASTM D-5155-96 A.

En una forma particularmente preferida de realización, el componente (A) se compone de al menos un isocianato polifuncional seleccionados de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el contexto de esta forma preferida de realización, el componente (A) contiene de modo particularmente preferido diisocianato de difenilmetano oligomérico y presenta una funcionalidad de al menos 2,4.

La viscosidad del componente (A) empleado puede variar en un intervalo amplio. De preferencia, el componente (A) presenta una viscosidad de 100 a 3000 mPa*s, de modo particularmente preferido de 200 a 2500 mPa*s.

Además del poliesterol (P1) según la invención, el componente de poliol (PK) puede presentar otros compuestos que tienen grupos reactivos frente a isocianatos, por ejemplo, compuestos OH- funcionales tales como poliesteroles o polieteroles. Preferiblemente los componentes de poliol contienen como componente (b1.2) al menos un poliol de poliéster (P2), que se diferencia del poliol de poliéster (P1), y/o como componente (b1.3) al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de polieteroles (P3), compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianatos, agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación.

Además, el componente de poliol (PK) en calidad de componente (b5) puede contener otros adyuvantes y/o aditivos.

Los polioles de poliéster (P2) adecuados que se diferencian de los polioles de poliéster (P1) pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia ácidos dicarboxílicos aromáticos o mezclas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos, y alcoholes polihídricos, de preferencia dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, de preferencia 2 a 6 átomos de carbono.

Como ácidos dicarboxílicos se toman en consideración principalmente: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Igualmente pueden usarse derivados de estos ácidos dicarboxílicos tal como, por ejemplo, tereftalato de dimetilo. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse en este caso tanto de manera individual, como también en mezclas. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, también pueden emplearse los derivados correspondientes de ácido dicarboxílico como, por ejemplo, ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con 1 a cuatro átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Como ácidos dicarboxílicos aromáticos de preferencia se usan ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en mezcla o solos. Como ácidos dicarboxílicos alifáticos de preferencia se usan mezclas de ácidos dicarboxílicos de ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico en proporciones de cantidad de, por ejemplo, 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes en peso, y principalmente ácido adípico. Ejemplos de alcoholes dihídricos y polihídricos, principalmente dioles, son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. De preferencia se usan etanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de al menos dos de los dioles mencionados, principalmente mezclas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Además, pueden emplearse polioles de poliéster de lactonas, por ejemplo, ε-caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω-hidroxicaproico.

Para la preparación de los otros polioles de poliéster (P2) también se consideran materias primas de base biológica y/o sus derivados tales como, por ejemplo, aceite de ricino, ácidos polihidroxigrasos, ácido ricinoleico, aceites modificados con hidroxilo, aceite de semilla de uva, aceite de comino negro, aceite de semilla de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de semillas de trigo, aceite de colza, aceite de semillas de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de albaricoque, aceite de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino falso, aceite de ajonjolí, aceite de cáñamo, aceite de avellana, aceite de prímula, aceite de rosa mosqueta, aceite de cardo, aceite de nuez, ácidos grasos, ácido grasos modificados con hidroxilo y ésteres de ácidos grasos a base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petrosélico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido α- y γ-linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico.

En términos generales, la proporción en masa de los polioles de poliéster (P1) a los polioles de poliéster (P2) es de al menos 0,1, preferiblemente de al menos 0,5, de modo particularmente preferido de al menos 1 y principalmente de al menos 2.

En una forma principalmente preferida de realización no se emplean otros polioles de poliéster (P2).

Según otra forma de realización, la presente invención también se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, tal como se han descrito previamente, en cuyo caso además del poliol de poliéster (P1) no está contenido otro poliol de poliéster (P2) en el componente de poliol (PK).

El componente de poliol (PK) puede contener, como componente (b1.3), al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de polieteroles (P3), compuestos con al menos dos grupos reactivos frente al isocianato, agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación.

Los polieteroles, otros compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación que pueden emplearse en la preparación de espumas rígidas de poliuretano o de poliisocianurato, son conocidos por el experto en la materia.

Como componente (b1.3) se usa preferiblemente al menos un poliol de poliéter (P3). Los polieteroles (P3) pueden prepararse según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de uno o varios óxidos de alquileno que tienen 2 a 4 átomos de carbono con hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, alcóxidos de metal alcalino tales como metilato de sodio, etilato de sodio o potasio o isopropilato de potasio o catalizadores de alcoxilación amínicos como dimetiletanolamina (DMEOA), imidazol y/o derivados de imidazol, usando al menos una molécula iniciadora que contiene 2 a 8, de preferencia 2 a 6 átomos reactivos de hidrógeno enlazados, o mediante polimerización catiónica de ácidos de Lewis tales como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro o tierra de batán.

Óxidos de alquileno adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de estireno y, de preferencia, óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileno pueden usarse individualmente, de manera alternada uno tras otro o como mezclas. Óxidos de alquileno preferidos son óxido de propileno y óxido de etileno, particularmente se prefiere óxido de etileno.

Como moléculas iniciadoras se toman en consideración, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos orgánicos como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, alifáticos y aromáticos, diaminas opcionalmente N-mono-, N,N- y N,N'-dialquilsustituidas con 1 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquilo, tales como etilendiamina opcionalmente mono- y dialquilsustituida, dietilentriamina, 1,3-propilendiamina, 1,3- y 1,4-butilendiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- y 1,6-hexametilendiamina, fenilendiaminas, 2,3-, 2,4- y 2,6-toluendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano. Particularmente se prefieren las aminas diprimarias mencionadas, por ejemplo, etilendiamina.

Como moléculas iniciadoras pueden tomarse en consideración, además: 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. De preferencia se usan alcoholes dihídricos o polihídricos como etanodiol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

Los polioles de poliéter (P3) son, de preferencia, polioles de polioxipropileno y polioles de polioxietileno, de modo particularmente preferido polioles de polioxietileno, y poseen una funcionalidad preferiblemente de 2 a 6, de modo particularmente preferido 2 a 4, principalmente 2 a 3 y en especial de 2 y pesos moleculares promedio de número de 150 g/mol a 3000 g/mol, de preferencia 200 g/mol a 2000 g/mol y principalmente 250 g/mol a 1000 g/mol.

De acuerdo con la invención, también pueden emplearse dos o más polioles de poliéter (P3).

En una forma preferida de realización de la invención se usa conjuntamente un diol alcoxilado, preferiblemente un diol etoxilado, por ejemplo, etilenglicol etoxilado, en calidad de poliol de poliéter (P3); de preferencia este es polietilenglicol.

En una forma especial de realización de la invención, el componente (b1.3) se compone exclusivamente de un poliol de poliéter (P3), preferiblemente de modo exclusivo de polietilenglicol, de preferencia con un peso molecular promedio de número de 250 g/mol a 1000 g/mol.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere, según otra forma de realización, a un procedimiento para la preparación de espuma rígida de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, tal como han sido descritas previamente, en cuyo caso el componente de poliol de poliéter según (b1.3) contiene exclusivamente polietilenglicol y no se emplean otros polioles de poliéter.

En términos generales, la fracción de los polioles de poliéter (P3) es de 0 a 11 % en peso, preferiblemente de 2 a 9 % en peso, de modo particularmente preferido de 4 a 8 % en peso, respecto de la suma del componente de poliol (PK).

En términos generales, la proporción en masa de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 0,1; por ejemplo, superior a 1, preferiblemente superior a 2, de modo particularmente preferido superior a 5, de modo principalmente preferido superior a 10 y de modo especialmente preferido superior a 12.

Por consiguiente, la presente invención se también refiere, según otra forma de realización, a un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato tal como han sido descritas previamente, en el cual la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 0,1.

Además, en términos generales la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es inferior a 80, preferiblemente inferior a 40, de modo particularmente preferido inferior

a 30, de modo principalmente preferido inferior a 20, de modo especialmente preferido inferior a 16 y en especial inferior a 13.

De acuerdo con la invención, el componente de poliol (PK) contiene al menos un agente ignífugo (b2). Como agente ignífugo (b2) pueden usarse en términos generales los agentes ignífugos conocidos del estado de la técnica. Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, ésteres bromados, éteres bromados (Ixol) o alcoholes bromados tales como alcohol dibromo neo-pentílico, alcohol tribromneopentílico y FT-4-diol, así como fosfatos clorados tales como fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), difosfato de tetrakis-(2-cloroetil)-etileno, fosfonato de dimetilmetano, Éster dietílico de ácido dietanolaminometilfosfónico así como polioles ignífugos que contienen halógeno, habituales en el comercio. Como otros fosfatos o fosfonatos pueden emplearse fosfonato de dietilo-etano (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) en calidad de agentes ignífugos líquidos.

Aparte de los agentes ignífugos ya mencionados, de acuerdo con la invención también pueden usarse agentes ignífugos inorgánicos u orgánicos tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfatos de amonio y sulfato de calcio, grafito expandible o derivados de ácido cianúrico tales como, por ejemplo, melamina o mezclas de al menos dos agentes ignífugos tales como, por ejemplo, polifosfatos de amonio y melamina, así como opcionalmente almidón de maíz o polifosfatos de amonio, melamina, grafito expandible y opcionalmente poliésteres aromáticos para hacer las espumas poliuretánicas resistentes a las llamas.

Los agentes ignífugos preferidos no presentan grupos reactivos con grupos isocianato. Los agentes ignífugos son de preferencia líquidos a temperatura ambiente. Particularmente se prefieren TCPP, DEEP, TEP, DMPP y DPK.

En términos generales, la fracción del agente ignífugo (b2) es de preferiblemente de 2 a 50 % en peso, preferiblemente 5 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido de 8 a 25 % en peso, respecto del componente de poliol (PK).

Por consiguiente, la presente invención se también refiere, según otra forma de realización, a un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o de espumas rígidas de poliisocianurato, tal como han sido descritas previamente, en el cual el componente de agente ignífugo (b2) contiene exclusivamente fosfato de tris-(2-cloropropilo), y no se emplean otros agentes ignífugos.

De acuerdo con la invención, el componente de poliol (PK) contiene al menos un propelente (b3). Los propelentes (b3) que se usan para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano incluyen preferentemente agua, ácido fórmico y mezclas de los mismos. Éstos reaccionan con grupos isocianato formando dióxido de carbono y en el caso de ácido fórmico da lugar a dióxido de carbono y monóxido de carbono. Puesto que estos agentes propelentes liberan gas por una reacción química con los grupos isocianato, se designan como propelentes químicos. Además, pueden emplearse propelentes físicos tales como hidrocarburos con bajo punto de ebullición. Principalmente son adecuados líquidos que son inertes frente a los isocianatos empleados y presentan puntos de ebullición por debajo de 100 °C, de preferencia por debajo de 50 °C a presión atmosférica, de modo que se evaporan bajo el efecto de la reacción isotérmica de poliadición. Ejemplos de líquido de este tipo usados preferentemente son alcanos como el heptano, hexano, n- e iso-pentano, de preferencia mezclas industriales de n- e iso-pentanos, n- e iso-butano y propano, ciclo alcanos como ciclopentano y/o ciclohexano, éteres como furano, el éter dimetílico y el éter dietílico, las cetonas como la acetona y la metil-etil-cetona, los carboxilatos de alquilo como el formiato de metilo, el oxalato de dimetilo y el acetato de etilo y los hidrocarburos halogenados como el cloruro de metileno, el dicloromonofluorometano, el difluorometano, el trifluorometano, el difluoroetano, el tetrafluoroetano, el clorodifluoroetanos, 1, 1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano y el heptafluoropropano. También se pueden utilizar mezclas de estos líquidos con bajo punto de ebullición, entre sí y/o con otros hidrocarburos sustituidos o no sustituidos. Los ácidos carboxílicos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico y compuestos que contienen grupos carboxilo son también adecuados.

De preferencia no se usan hidrocarburos halogenados en calidad de agentes propelentes. De preferencia se usan como agentes propelentes agua, mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico; agentes propelentes químicos particularmente preferidos son mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico. De preferencia se usan como agentes propelentes físicos los isómeros de pentano y las mezclas de isómeros de pentano.

Los agentes propelentes químicos pueden usarse solos, es decir sin adición de agentes propelentes físicos, o conjuntamente con agentes propelentes físicos. De preferencia, los agentes propelentes químicos se usan conjuntamente con propelentes físicos, en cuyo caso se prefieren el uso de las mezclas de ácido fórmico-agua o ácido fórmico puro conjuntamente con isómeros de pentano o mezclas de isómeros de pentano.

Los agentes propelentes se disuelven total o parcialmente en el componente de poliol (PK) o se introducen directamente ante del espumado del componente de poliol mediante un mezclador estático. Habitualmente el agua, las mezclas de ácido fórmico-agua o el ácido fórmico se presentan disueltos total o parcialmente en el componente de poliol y el agente propelente físico (por ejemplo, pentano) y opcionalmente el resto del agente propelente químico se dosifican "en línea".

El componente de poliol se adiciona in situ pentano, eventualmente una parte del propelente químico, así como parcial o totalmente el catalizador. Los materiales adyuvantes y aditivos, como también los agentes ignífugos se encuentran contenidos ya habitualmente en la mezcla de poliol.

La mezcla empleada del agente propelente o de la mezcla de propelentes se encuentra en términos generales en 1 a 45 % en peso, de preferencia 1 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido 1,5 a 20 % en peso, en cada caso respecto de la suma del componente de poliol (PK).

Si el agua, el ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico-agua sirven como propelente, entonces el componente de poliol (PK) de preferencia se adiciona en una cantidad de 0,2 a 20 % en peso, respecto del componente (b1.1). La adición del agua, del ácido fórmico o de la mezcla de ácido fórmico-agua puede efectuarse en combinación con el empleo de los otros propelentes descritos. Preferiblemente se emplea ácido fórmico o una mezcla de ácido fórmico-agua en combinación con pentano.

Por consiguiente, la presente invención también se refiere, en otra forma de realización, a un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o de espumas rígidas de poliisocianurato tal como se han descrito previamente, en el cual el componente propelente (b5) comprende propelentes químicos y físicos, en cuyo caso el propelente químico se selecciona del grupo que se compone de agua, mezclas de ácido fórmico-agua y ácido fórmico y el propelente físico se compone de uno o varios isómeros de pentano.

De acuerdo con la invención, el componente de poliol (PK) contiene al menos un catalizador (b4). Según la invención, pueden prepararse espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato. Catalizadores adecuados para la preparación de las respectivas espumas son conocidos teóricamente del estado de la técnica.

Como catalizadores (b4) para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano se usan principalmente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los compuestos que contienen átomos reactivos de hidrógeno, principalmente grupos hidroxilo, del componente de poliol (PK) con el componente (A).

De manera conveniente se usan catalizadores básicos de poliuretano, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, trimetilamina, dimetilbencilamina, diciclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- y N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N,N-tetrametilbutandiamina, N,N,N,N-tetrametilhexandiamina-1,6, pentametildietilentriamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabiciclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabiciclo-(2,2,2)octano (Dabco) y compuestos de alcanolaminas como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)-etanol, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotriazina, por ejemplo N,N',N"-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriazina, y trietilendiamina. Sin embargo, también son adecuados sales de metal como cloruro de hierro (II), cloruro de zinc, octoato de plomo y de preferencia sales de estaño como el octoato de estaño, el dietilhexoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño, así como principalmente mezclas de aminas terciarias y sales orgánicas de estaño.

Como catalizadores se consideran, además: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-pirimidina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos de metal alcalino como hidróxido de sodio y alcoholatos de metal alcalino como metilato de sodio e isopropilato de potasio, carboxilatos de metal alcalino, así como sales de metal alcalino de ácidos grasos de cadena larga que tienen 10 a 20 átomos de C y opcionalmente grupos OH laterales. De preferencia se usan 0,001 a 10 partes en peso de catalizador o de combinación de catalizadores con respecto a (es decir, calculado) 100 partes en peso del componente B). También existe la posibilidad de dejar transcurrir las reacciones in catálisis. En este caso se aprovecha la actividad catalítica de polioles iniciados con aminas.

Si al espumar se usa un exceso más grande de poliisocianato, como catalizadores para la reacción de trimerización entre sí de los grupos NCO en exceso, se toman además en consideración: catalizadores que forman grupos isocianurato, por ejemplo, sales de iones de amonio o de metal alcalino, especialmente carboxilatos de amonio o de metal alcalino, solos o en combinación con aminas terciarias. La formación de isocianurato conduce a espumas PIR resistentes a la llama las cuales se emplean preferiblemente en la espuma rígida industrial, por ejemplo, en la construcción en forma de paneles de aislamiento o elementos de sándwich.

Otros datos sobre las materias primas mencionadas y otras pueden extraerse de la literatura especializada, por ejemplo, del *Kunststoffhandbuch* [Manual de plásticos], volumen VII, poliuretanos, editorial Carl Hanser Verlag Múnich, Viena, 1ª, 2ª y 3ª ediciones 1966, 1983 y 1993.

A la mezcla de reacción, para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano pueden adicionarse opcionalmente además otros agentes auxiliares y/o aditivos como componente (b5). Por ejemplo, pueden mencionarse sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, materiales de relleno, colorantes, pigmentos, agentes protectores de hidrólisis, sustancias con efecto fungistático y bacteriostático.

Como sustancias tensioactivas entran en consideración, por ejemplo, compuestos que sirven para apoyar la homogeneización de las materias primas y también son adecuados, por ejemplo, opcionalmente para regular la estructura de celda de los plásticos. Pueden mencionarse, por ejemplo, emulsionantes tales como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o ácidos grasos, así como sales de ácidos grasos con aminas, por ejemplo, oleato de dietilamina, estearato de dietanolamina, ricinoleato de dietanolamina, sales de ácidos sulfónicos, por ejemplo, sales de metal alcalino o de amonio de ácido dodecilbencenodisulfónico o dinaftilmetanodisulfónico y el ácido ricinoleico; los estabilizadores de espuma como los copolímeros de siloxano-oxialquileno y otros organopolisiloxanos, los alquilfenoles etoxilados, los alcoholes grasos etoxilados, los aceites de parafina, los ésteres de aceite de ricino o ésteres del ácido ricinoleico, el aceite rojo de Turquía y el aceite de cacahuete y los reguladores de celda como las parafinas, los alcoholes grasos y los dimetilpolisiloxanos. Los acrilatos oligoméricos anteriormente descritos que tienen residuos polioxialquileno y fluoroalcano como grupos laterales son también adecuados para mejorar la acción emulsionante, la estructura de la celda y/o para la estabilización de la espuma. Las substancias tensioactivas se aplican habitualmente en cantidades de 0,01 a 10 partes en peso, con respecto a (es decir, calculado) 100 partes en peso de componente de poliol (PK).

Como materiales de relleno, principalmente materiales de relleno con acción de refuerzo, se entienden los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos habituales, conocidos per se, agentes de refuerzo, agentes de carga, agentes para el mejoramiento del comportamiento de abrasión en pinturas, en composiciones de revestimiento, etc. En particular pueden mencionarse a manera de ejemplo: materiales de ejemplo inorgánicos como minerales silíceos, por ejemplo, filosilicatos, tales como antigorita, serpentina, hornblendas, anfíboles, crisotila y talco, óxidos metálicos como caolín, óxidos de aluminio, óxidos de titanio y óxidos de hierro, sales metálicas, como creta, barita y pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc y también vidrio, etc. Se da preferencia a la utilización de caolín (arcilla china), silicato de aluminio y coprecipitados de sulfato de bario y silicato de aluminio, así como minerales fibrosos sintéticos y naturales tales como wollastonita, fibras de metal y principalmente fibras de vidrio de diversa longitud, que pueden estar opcionalmente encoladas. Como materiales de relleno orgánicos entran en consideración, por ejemplo: carbón, melamina, colofonia, resinas de ciclopentadienilo y polímeros de injerto y también fibras de celulosa, de poliamida, de poliacrilonitrilo, de poliuretano, de poliéster a base de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o alifáticos y principalmente fibras de carbono.

Los materiales de relleno inorgánicos y orgánicos pueden usarse individualmente o como mezclas se adicionan a la mezcla de reacción de manera ventajosa en cantidades de 0,5 a 50 % en peso, de preferencia 1 a 40 % en peso, respecto del peso de la suma de los componentes (A) y (PK), aunque el contenido de esteras, telas no tejidas y tejidos de fibras naturales y sintéticas puede alcanzar hasta 80% en peso respecto del peso de la suma de los componentes (A) y (PK).

Datos más detallados sobre los otros materiales auxiliares y aditivos habituales, antes mencionados, pueden extraerse de la literatura especializada, por ejemplo, de la monografía de J.H. Saunders y K.C. Frisch "High Polymers" volumen XVI, poliuretanos, parte 1 y 2, editorial Interscience Publishers 1962 o 1964, o del *Kunststoff-Handbuch*, poliuretanos, volumen VII, editorial Hanser-Verlag, Múnich, Viena, 1ª y 2ª ediciones, 1966 y 1983.

Además, es objeto de la presente invención un componente de poliol (PK) que contiene los componentes antes mencionados, en cuyo caso la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y opcionalmente (P2) al polieterol (P3) empleado es de al menos 0,1, de preferencia al menos 0,5, de modo particularmente preferido de al menos 1, principalmente de al menos 2 y más específicamente de al menos 5.

Según otro aspecto, la presente invención también se refiere a un componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) 50 a 90 % en peso del poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 8,

(b1.2) 0 a 20 % en peso de al menos un poliol de poliéster (P2),

(b1.3) 2 a 9 % en peso de al menos un poliol de poliéter (P3),

(b2) 5 a 30 % en peso de al menos un agente ignífugo,

(b3) 1 a 30 % en peso de al menos un agente propelente,

(b4) 0,5 a 10 % en peso de al menos un catalizador, y

(b5) 0,5 a 20 % en peso de otros materiales adyuvantes y aditivos,

en cada caso respecto del peso total del componente de poliol (PK), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso, y la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 2.

Según un aspecto alternativo, la presente-también se refiere a un componente de poliol (PK*) que contiene

(b1.1) 10 a 90 % en peso del poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 8,

(b1.2) 0 a 60 % en peso de al menos un poliol de poliéster (P2),

(b1.3) 0,1 a 11 % en peso de al menos un poliol de poliéter (P3),

(b2) 2 a 50 % en peso de al menos un agente ignífugo,

(b3) 1 a 45 % en peso de al menos un agente propelente,

(b4) 0,5 a 10 % en peso de al menos un catalizador, y

(b5) 0,5 a 20 % en peso de otros materiales adyuvantes y aditivos,

en cada caso tal como se han definido previamente y en cada caso con respecto al peso total del componente de poliol (PK*), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso y la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 1.

Según otro aspecto, la presente invención también se refiere a un componente de poliol (PK**) que se compone de

(b1.1) 50 a 90 % en peso del poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 8,

(b1.2) 0 a 20 % en peso de al menos un poliol de poliéster (P2),

(b1.3) 2 a 9 % en peso de al menos un poliol de poliéter (P3),

(b2) 5 a 30 % en peso de al menos un agente ignífugo,

(b3) 1 a 30 % en peso de al menos un agente propelente,

(b4) 0,5 a 10 % en peso de al menos un catalizador, y

(b5) 0,5 a 20 % en peso de otros materiales adyuvantes y aditivos,

en cada caso con respecto al peso total del componente de poliol (PK**), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso, y la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 2.

Más aún, la presente invención también se refiere a un componente de poliol (PK***) que se compone de

(b1.1) 10 a 90 % en peso del poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 8,

(b1.2) 0 a 60 % en peso de al menos un poliol de poliéster (P2),

(b1.3) 0,1 a 11 % en peso de al menos un poliol de poliéter (P3),

(b2) 2 a 50 % en peso de al menos un agente ignífugo,

(b3) 1 a 45 % en peso de al menos un agente propelente,

(b4) 0,5 a 10 % en peso de al menos un catalizador, y

(b5) 0,5 a 20 % en peso de otros materiales adyuvantes y aditivos,

en cada caso tal como se han definido previamente y en cada caso con respecto al peso total del componente de poliol (PK***), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso, y la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 1.

Además, la proporción en masa según la invención de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados en los componentes de poliol según la invención es preferentemente inferior a 80, preferiblemente inferior a 40, de modo particularmente preferido inferior a 30, de modo principalmente preferido inferior a 20, de modo especialmente preferido inferior a 16 y en especial inferior a 13.

Para la preparación de las espumas rígidas de poliuretano según la invención, el componente (A) y el componente de poliol (PK) se mezclan en tales cantidades que la proporción de equivalencia de los grupos de los diisocianatos o

poliisocianatos a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno de los componentes (PK) es mayor que 1, de preferencia mayor que 1,2, de modo particularmente preferido mayor que 1,5, más específicamente mayor que 1,8, todavía más especialmente mayor que 2, más específicamente mayor que 2,2, en especial mayor que 2,5 y principalmente mayor que 3. Más aún se prefiere que la proporción de equivalencia de grupos NCO a la suma de los átomos reactivos de hidrógeno sea inferior a 10, de preferencia inferior a 8, de modo particularmente preferido inferior a 7, más específicamente inferior a 6, todavía más especialmente inferior a 5, más específicamente inferior a 4,5, en especial inferior a 4 y principalmente inferior a 3,5.

Otros objetos de la presente invención son espuma rígida de poliuretano y espumas rígidas de poliisocianurato que pueden obtenerse o se obtienen según el procedimiento de la invención, así como su uso para la preparación de elementos de sándwich con capas de cubierta rígidas o flexibles.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato que pueden obtenerse o se obtienen según un procedimiento tal como se ha descrito previamente. Por consiguiente, la presente invención se refiere a espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato que pueden obtenerse o se obtienen según un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato el cual comprende la conversión de

A) un componente (A) que contienen al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de diisocianatos orgánicos, diisocianatos orgánicos modificados, poliisocianatos orgánicos y poliisocianatos orgánicos modificados, con

B) un componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) al menos un poliol de poliéster (P1) tal como se ha descrito previamente,

(b2) al menos un agente ignífugo,

(b3) al menos un agente propelente,

(b4) al menos un catalizador.

La presente invención se refiere principalmente a espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, que pueden obtenerse o se obtienen según un procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato el cual comprende la conversión de

A) un componente (A) que contienen al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de diisocianatos orgánicos, diisocianatos orgánicos modificados, poliisocianatos orgánicos y poliisocianatos orgánicos modificados, con

B) un componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) al menos un poliol de poliéster (P1) tal como se han descrito previamente,

(b2) al menos un agente ignífugo,

(b3) al menos un agente propelente,

(b4) al menos un catalizador.

En el cual el componente de poliol (PK) contiene uno o varios de los siguientes compuestos

(b1.2) al menos un poliol de poliéster (P2), que se diferencia del poliol de poliéster (P1),

(b1.3) al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de polieteroles (P3), compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación,

(b5) otros adyuvantes y/o aditivos.

Además, la presente invención también se refiere al uso de un poliol de poliéster (P1) tal como han sido descritos previamente o de un componente de poliol (PK) tal como ha sido descrito previamente para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato.

Otras formas de realización de la presente invención pueden tomarse de las reivindicaciones y de los ejemplos. Se entiende que las características del objeto/procedimiento/usos según la invención, que se mencionan previamente y se explican a continuación pueden ser utilizadas no solamente en la combinación indicada respectivamente, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el contexto de la invención. De esta manera, por ejemplo, incluso la combinación de una característica preferida con una característica particularmente preferida o de una característica

no caracterizada adicionalmente con una característica particularmente preferida, etc. se comprende implícitamente incluso si esta combinación no se menciona de manera explícita.

A continuación, se exponen formas ejemplares de realización de la presente invención, en cuyo caso estas no restringen la presente invención. La presente invención también comprende principalmente aquellas formas de realización que resultan de las referencias indicadas a continuación y de las combinaciones con estas.

1. Poliol de poliéster (P1), que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v)

(i) 10 a 70 % molar de al menos un compuesto del grupo que se compone de ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídrido de ácido ftálico (PSA), ácido ftálico y ácido isoftálico,

(ii) 0,1 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácido graso,

(iii) 10 a 70 % molar de uno o de varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

(iv) 5 a 70 % molar de un poliol de poliéter, preparado mediante la alcoxilación de una molécula aromática iniciadora que tiene una funcionalidad superior o igual a 2,

(v) 0 a 70 % molar de un triol o poliol distinto del componente (iv), en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

2. Poliol de poliéster (P1) según la forma de realización 1, en el cual los componentes (i) a (v) se emplean en las siguientes cantidades

Componente (i) en una cantidad en el intervalo 25 a 40 % molar,

Componente (ii) en una cantidad en el intervalo 8 a 14 % molar,

Componente (iii) en una cantidad en el intervalo 25 a 55 % molar,

Componente (iv) en una cantidad en el intervalo 12 a 18 % molar, y

Componente (v) en una cantidad en el intervalo 0 a 18 % molar,

en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

3. Poliol de poliéster (P1) según la forma de realización 1 o 2, en el cual el componente (i) se selecciona del grupo compuesto por ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo (DMT).

4. Poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 3, en el cual el componente (ii) se selecciona del grupo compuesto por ácido oleico, aceite de soja, aceite de colza y sebo.

5. Poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 4, en el cual el componente (iii) se selecciona del grupo compuesto por dietilenglicol (DEG) y monoetilenglicol (MEG).

6. Poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 5, en el cual el componente (iv) puede obtenerse o se obtiene mediante etoxilación de un poliol aromático con una funcionalidad superior a 2.

7. Poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 6, en el cual el componente (iv) puede obtenerse o se obtienen mediante etoxilación de una composición compuesta por isómeros de toluendiamina, y el contenido de isómeros de toluendiamina en la composición, que tienen una posición vecinal de ambos grupos amino, es de al menos 90% en peso.

8. Poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 7, en cuyo caso el poliol de poliéster (P1) presenta un peso molecular promedio de número en el intervalo 450 g/mol a 800 g/mol.

9. Procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato que comprende la conversión de

A) un componente (A) que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de diisocianatos orgánicos, diisocianatos orgánicos modificados, poliisocianatos orgánicos y poliisocianatos orgánicos modificados, con

B) un componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) al menos un poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 8,

(b2) al menos un agente ignífugo,

(b3) al menos un agente propelente,

(b4) al menos un catalizador.

10. Procedimiento según la forma de realización 9, en el cual el componente de poliol (PK) contiene uno o varios de los siguientes compuestos

(b1.2) al menos un poliol de poliéster (P2), que se diferencia del poliol de poliéster (P1),

(b1.3) al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de polieteroles (P3), compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación,

(b5) otros adyuvantes y/o aditivos.

11. Procedimiento según la forma de realización 10, caracterizado porque la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 0,1.

12. Procedimiento según la forma de realización 10 o 11, en el cual además del poliol de poliéster (P1) no está contenido otro poliol de poliéster (P2) en el componente de poliol (PK).

13. Procedimiento según una de las formas de realización 10 a 12, en el cual el componente de poliol de poliéter según (b1.3) contiene exclusivamente polietilenglicol y no se emplean otros polioles de poliéter.

14. Procedimiento según una de las formas de realización 9 a 13, en el cual el componente de agente ignífugo (b2) contiene exclusivamente fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP) y no se emplean otros agentes ignífugos.

15. Procedimiento según una de las formas de realización 9 a 14, en el cual el componente propelente (b5) comprende propelentes químicos y físicos, en cuyo caso el propelente químico se selecciona del grupo que se compone de agua, mezclas de ácido fórmico-agua y ácido fórmico, y el propelente físico se compone de uno o varios isómeros de pentano.

16. Componente de poliol (PK) que contienen

(b1.1) 50 a 90 % en peso del poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 8,

(b1.2) 0 a 20 % en peso de al menos un poliol de poliéster (P2),

(b1.3) 2 a 9 % en peso de al menos un poliol de poliéter (P3),

(b2) 5 a 30 % en peso de al menos un agente ignífugo,

(b3) 1 a 30 % en peso de al menos un agente propelente,

(b4) 0,5 a 10 % en peso de al menos un catalizador, y

(b5) 0,5 a 20 % en peso de otros adyuvantes y aditivos,

en cada caso con respecto al peso total del componente de poliol (PK), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso, y la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 2.

17. Espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, que pueden obtenerse o se obtienen según un procedimiento según una de las formas de realización 9 a 15.

18. Uso de un poliol de poliéster (P1) según una de las formas de realización 1 a 8 o de un componente de poliol (PK) según la forma de realización 16 para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, pero de ninguna manera son restrictivos con respecto al objeto de la presente invención.

Ejemplos

1. Se han empleado los siguientes polioles y mezclas de catalizadores:

1.1 Poliesterol 1 (modelo comparativo):

Producto de esterificación de ácido tereftálico (32,5 % molar), ácido oleico (9,0 % molar), dietilenglicol (26,0 % molar) y un poliéter (32,5 % molar) a base de glicerina y óxido de etileno con una funcionalidad OH de 3 y un índice de hidroxilo de 705 mg de KOH/g. El poliesterol presenta una funcionalidad de hidroxilo de 2,9 y un índice de hidroxilo de 250 mg de KOH/g.

1.2 Poliesterol 2 (según la invención):

Producto de esterificación de ácido tereftálico (30,3 % molar), ácido oleico (10,6 % molar), dietilenglicol (40,9 % molar) y un poliéter (18,2 % molar) a base de toluendiamina (TDA) con un contenido de isómeros con una posición vecinal entre sí de los dos grupos amino de 98 % en peso y óxido de etileno con una funcionalidad de OH de 4 y un índice de hidroxilo de 452 mg KOH/g. El poliesterol presenta una funcionalidad de hidroxilo de 2,9 y un índice de hidroxilo de 241 mg KOH/g.

1.3 Poliol de poliéter 1:

Polieterol de etilenglicol etoxilado con una funcionalidad de hidroxilo de 2 y un índice de hidroxilo de 190 mg KOH/g

1.4 Mezcla de catalizador 1:

47 % en peso de acetato de potasio, 50,15 % en peso de monoetilenglicol y 2,85 % en peso de agua.

1.5 Mezcla de catalizador 2:

70 % en peso de bis(2-dimetilaminoetil)éter y 30 % en peso de dipropilenglicol

2. Ejemplo comparativo 1

A partir de 80,0 partes en peso del "poliesterol 1", 8,0 partes en peso del "poliol de poliéter 1", 10,0 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), y 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la compañía Goldschmidt) mezclando fue preparado un componente de poliol.

El componente de poliol fue estable en su fase a 20 °C. Éste se hizo reaccionar con 200 partes en peso de un MDI polimérico con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de la BASF SE) en presencia de 8 partes en peso de n-pentano (8,0 partes en peso), 2 partes en peso de la "mezcla de catalizador 1", variando la "mezcla de catalizador 2" y agua, de manera que el tiempo de fraguado fue de 42 ± 1 segundos y la espuma resultante presentó una densidad de 39,0 ± 1 kg/m^3.

3. Ejemplo 1

A partir de 80,0 partes en peso del "poliesterol 2", 8,0 partes en peso del "poliol de poliéter 1", 10,0 partes en peso de fosfato de tris-2-cloroisopropilo (TCPP), y 2,0 partes en peso de estabilizador de espuma que contiene silicona (Tegostab® B 8443 de la compañía Goldschmidt) mezclando fue preparado un componente de poliol.

El componente de poliol fue estable en su fase a 20 °C. Este se hizo reaccionar con 200 partes en peso de un MDI polimérico con un contenido de NCO de 31,5 % en peso (Lupranat® M50 de la BASF SE) en presencia de 8 partes en peso de n-pentano (8,0 partes en peso), 2 partes en peso de la "mezcla de catalizador 1", variando la "mezcla de catalizador 2" y agua, de manera que el tiempo de fraguado fue de 42 ± 1 segundos y la espuma resultante de vaso presentó una densidad de 39,0 ± 1 kg/m^3.

4. Medición de la liberación de calor media y determinación del valor máximo de la tasa de liberación de calor promedio en el tiempo por medio de calorimetría de cono

Los especímenes de ensayo utilizados para la calorimetría de cono fueron cortados en sitios idénticos de las espumas de bloque. La mezcla de reacción usada para la preparación de espumas en bloque condujo en las espumas de vaso a los tiempos de fraguado antes mencionados de 42 ± 1 segundos y las densidades de espuma de vaso de 39,0 ± 1 kg/m^3 y se hizo reaccionar en cantidades idénticas [± 5 g] en un molde de bloque de 25 cm de largo, 15 cm de ancho y 21 cm de alto.

La determinación de la liberación de calor y de la pérdida de masa se efectuó con ayuda de la calorimetría de cono, de manera análoga a la ISO 5660-1 parte 1. Para este propósito, los especímenes de prueba fueron ensayados en alineación horizontal con una intensidad de radiación de 50 kW/m^2. Los resultados se recopilan en la tabla 1.

Tabla 1

			Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1
Poliol de poliéster 1		Partes en peso	80	
Poliol de poliéster 2		Partes en peso		80
Fosfato de tris-2-cloroisopropilo		Partes en peso	10	10
Poliol de poliéter 1		Partes en peso	8	8
Tegostab® B 8443		Partes en peso	2	2
Lupranat® M50		Partes en peso	200	200
Mezcla de catalizadores 1		Partes en peso	2	2
Mezcla de catalizadores 2		Partes en peso	2	1,8
Agua		Partes en peso	2	1,8
N-Pentano		Partes en peso	8	8
Densidad en vaso		kg/m^3	38,9	38,8
Tiempo de fraguado		S	42	41
Encendido		S	3	3
Liberación de calor media	60 s después de encendido	kW/m^2	75,2	67,9
	180 s después de encendido	k kW/m^2	59,5	46,8
	300 s después de encendido	kW/m^2	47,7	39,1
	360 s después de encendido	kW/m^2	44,2	35,6
MARHE	Después de encendido	MJ/m^2	74,6	71,7

Ambas espumas se encienden 3 segundos después de iniciar la prueba. De manera sorprendente, la espuma del ejemplo 1 presenta constantemente una liberación de calor media fija activamente más baja en comparación con la espuma del ejemplo comparativo 1, después de 1, 3, 5 y 6 minutos.

Igualmente, el valor máximo de la tasa de liberación de calor [MARHE], promediada en el tiempo, es más bajo que en el ejemplo comparativo 1.

Tanto los valores medios más bajos de liberación de calor, como también el valor más bajo de MARHE demuestran que la espuma del ejemplo 1 es ostensiblemente superior a la espuma del ejemplo comparativo 1 en caso de incendio.

REIVINDICACIONES

1. Poliol de poliéster (P1), que puede obtenerse o se obtiene mediante esterificación de los componentes (i) a (v)

(i) 10 a 70 % molar de al menos un compuesto del grupo que se compone de ácido tereftálico (TPA), tereftalato de dimetilo (DMT), tereftalato de polietileno (PET), anhídrido de ácido ftálico (PSA), ácido ftálico y ácido isoftálico,

(ii) 0,1 a 30 % molar de uno o varios ácidos grasos y/o derivados de ácido graso,

(iii) 10 a 70 % molar de uno o de varios dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 18 átomos de C o alcoxilatos de los mismos,

(iv) 5 a 70 % molar de un poliol de poliéter, preparado mediante la alcoxilación de una molécula aromática iniciadora con una funcionalidad superior o igual a 2,

(v) 0 a 70 % molar de un poliol o un poliol distinto del componente (iv), en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

2. Poliol de poliéster (P1) según la reivindicación 1, en el cual los componentes (i) a (v) se emplean en las siguientes cantidades

Componente (i) en una cantidad en el intervalo 25 a 40 % molar,

Componente (ii) en una cantidad en el intervalo 8 a 14 % molar,

Componente (iii) en una cantidad en el intervalo 25 a 55 % molar,

Componente (iv) en una cantidad en el intervalo 12 a 18 % molar, y

Componente (v) en una cantidad en el intervalo 0 a 18 % molar,

en cada caso respecto de la cantidad total de los componentes (i) a (v), en cuyo caso las cantidades de los componentes empleados (i) a (v) suman 100 % molar.

3. Poliol de poliéster (P1) según la reivindicación 1 o 2, en el cual el componente (i) se selecciona del grupo compuesto por ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo (DMT).

4. Poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el componente (ii) se selecciona del grupo compuesto por ácido oleico, aceite de soja, aceite de colza y sebo.

5. Poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el componente (iii) se selecciona del grupo compuesto por dietilenglicol (DEG) y monoetilenglicol (MEG).

6. Poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el componente (iv) puede obtenerse o se obtiene mediante etoxilación de un poliol aromático con una funcionalidad superior a 2.

7. Poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el componente (iv) puede obtenerse o se obtiene mediante etoxilación de una composición que se compone de isómeros de toluendiamina, y el contenido de isómeros de toluendiamina en la composición, que tienen una posición vecinal de ambos grupos amino, es de al menos 90% en peso.

8. Poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el poliol de poliéster (P1) presenta un peso molecular promedio de número en el intervalo 450 g/mol a 800 g/mol.

9. Procedimiento para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato que comprende la conversión de

A) un componente (A) que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de diisocianatos orgánicos, diisocianatos orgánicos modificados, poliisocianatos orgánicos y poliisocianatos orgánicos modificados, con

B) un componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) al menos un poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 8,

(b2) al menos un agente ignífugo,

(b3) al menos un agente propelente,

(b4) al menos un catalizador.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el cual el componente de poliol (PK) contiene uno o varios de los siguientes compuestos

(b1.2) al menos un poliol de poliéster (P2), que se diferencia del poliol de poliéster (P1),

(b1.3) al menos un compuesto seleccionado del grupo que se compone de polieteroles (P3), compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a los isocianatos, agentes de extensión de cadena y agentes de reticulación,

(b5) otros adyuvantes y/o aditivos.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 0,1.

12. Procedimiento según la reivindicación 10 o 11 en el cual, además del poliol de poliéster (P1), kein no está contenido otro poliol de poliéster (P2) en el componente de poliol (PK).

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el cual el componente de poliol de poliéter según (b1.3) contiene exclusivamente polietilenglicol y no se emplean otros polioles de poliéter.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, en el cual el componente de agente ignífugo (b2) contiene exclusivamente fosfato de tris-(2-cloropropilo) (TCPP) y no se emplean otros agentes ignífugos.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, en el cual el componente de agente propelente (b5) comprende propelentes químicos y físicos, en cuyo caso el propelente químico se selecciona del grupo que se compone de agua, mezclas de ácido fórmico-agua y ácido fórmico y el propelente físico se compone de uno o varios isómeros de pentano.

16. Componente de poliol (PK) que contiene

(b1.1) 50 a 90 % en peso del poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 8,

(b1.2) 0 a 20 % en peso de al menos un poliol de poliéster (P2),

(b1.3) 2 a 9 % en peso de al menos un poliol de poliéter (P3),

(b2) 5 a 30 % en peso de al menos un agente ignífugo,

(b3) 1 a 30 % en peso de al menos un agente propelente,

(b4) 0,5 a 10 % en peso de al menos un catalizador, y

(b5) 0,5 a 20 % en peso de otros materiales adyuvantes y aditivos,

en cada caso con respecto al peso total del componente de poliol (PK), en cuyo caso los % en peso suman 100 % en peso, y la proporción en masa de la suma de los poliesteroles (P1) y (P2) a la suma de los polieteroles (P3) empleados es de al menos 2.

17. Espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato, que pueden obtenerse o se obtienen según un procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 15.

18. Uso de un poliol de poliéster (P1) según una de las reivindicaciones 1 a 8 o de un componente de poliol (PK) según la reivindicación 16 para la preparación de espumas rígidas de poliuretano o espumas rígidas de poliisocianurato.